

Reduktontautomerie

Synthese von Tetramethyldihydropyrogallol,
Eigenschaften und spektroskopisches Verhalten

von

Peter Beyer

aus

Neustadt/Aisch

1970 # 265

Reduktontautomerie

Synthese von Tetramethyldihydropyrogallol,
Eigenschaften und spektroskopisches Verhalten

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Peter Beyer

aus

Neustadt/Aisch

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 12.3.1970

Dekan: Professor Dr. F. Tichy

1. Berichterstatter: Professor Dr. G. Hesse
2. Berichterstatter: Professor Dr. H. J. Bestmann

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Gerhard Hesse,
bin ich für die Überlassung des Themas, für die
wertvollen Anregungen und das stets große Inter-
esse an den hier dargelegten Untersuchungen zu großem
Dank verpflichtet.

Die großzügige finanzielle Unterstützung ermögliche-
te mir in entscheidender Weise die Durchführung
dieser Arbeit.

Meinen Kollegen möchte ich an dieser Stelle für die
kritische Auseinandersetzung mit den erhaltenen Er-
gebnissen im Rahmen unserer wissenschaftlichen Zu-
sammenkünfte meinen Dank aussprechen.

I N H A L T S Ü B E R S I C H T

Zusammenfassung	1
Einführung	3
<u>Kapitel I</u>	
Über Vorstufen, Synthesen und Derivate des Tetramethylhomologen des Dihydropyrogallols (11).	7
I. Zur Synthese des Enols (10).	9
1. Bromierung des Enols (9).	10
2. Strukturbeweis des Bromenols (10).	13
3. Chemische Reaktionen des Bromenols (10).	15
II. Die Umsetzung des Bromenols (10) zum aci-Redukton (11)	24
1. Alkalische Hydrolyse von (10)	24
2. Spektroskopische Untersuchungen am aci-Redukton (11)	26
III. Die Methyläther des Reduktions (11)	36
1. Synthese des Monoäthers (15)	36
2. Synthese des 2-Methyläthers (16)	39
3. Synthese des 2,3-Dimethyläthers (17)	44
4. Umsetzung des Reduktions (11) mit Diphenyldiazomethan	46
IV. Enolacetate und Enolacetatäther von (11)	49
1. Synthese und Hydrolyseverhalten	49
2. Spektroskopische Untersuchungen	52
V. Umsetzung des Reduktions (11) mit Phenylisocyanat	57
1. Das Monourethan (25)	59
2. Umsetzungen des Urethans (25) mit Diazomethan bzw. Acetanhydrid	62
VI. Darstellung des Monoanils (31)	68

VII. Hydrolyse des Tribromtetramethylcyclo-	
hexanons (7)	70
1. Synthese von (11)	70
2. Isolierung von (11) über das Bleire-	
duktonat	

Kapitel II

Synthese und Eigenschaften der oxydierten Form	
des Reduktions (11)	73

I. Versuche zur Oxydation des Reduktions (11)	
zum Triketonhydrat (32)	73
1. Oxydation von (11) mit Jod	74
2. Strukturbeweis des Triketonhydrats (32) .	75
3. Versuche zur Reduktion des Triketon-	
hydrats (32) mit Natriumborant bzw.	
Schwefelwasserstoff	77
4. Die Dehydratisierung von (32)	78
5. Spektroskopischer Nachweis des wasser-	
freien Triketons (32) ,	79
II. Redoxdisproportionierung des Hydrats (32) .	80
1. Trockenes Erhitzen von (32)	82
2. Isolierung der Reaktionsprodukte	83
3. Strukturbeweis der Reaktionsprodukte . .	83
4. Oxydation des Reduktions (11) mit Jod-	
überschuß bei erhöhter Temperatur	85
5. Hydrolyse von 3,3-Dibrom-4,4,6,6-tetra-	
methylcyclohexandion-1,2 (12)	86

Kapitel III

Versuch zur Synthese des Trimethyläthylhomologen	
des Dihydropyrogallols (40)	89
I. Vorstufen des Reduktions (40)	90
1. Bromierung des Trimethyläthylcyclo-	
hexanons (36)	90
2. Strukturbeweis des Dibromderivats (37) .	90
3. Alkalische Hydrolyse von (37) zum	
Enolgemisch (38a,b)	91

4. Bromierung des Enolgemischs (38a,b) . . .	92
II. Alkalische Hydrolyse des Bromenol-	
gemischs (39a,b)	93

Kapitel IV

Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Tetra-	
methylreduktinsäure, Dihydropyrogallol, Redukton	
(11) und 2-Methyläther (16)	95
I. Allgemeines	95
II. Eigene Messungen	96

Kapitel V

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen	
von (11), (41) und (42) bei tiefen Temperaturen .	98
I. Die Tetramethylreduktinsäure (41)	98
II. Das Dihydropyrogallol (42)	100
III. Das Redukton (11)	102
Experimenteller Teil	103
Literaturverzeichnis	136

Z U S A M M E N F A S S U N G

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit Synthese, chemischen Umsetzungen und spektroskopischen Untersuchungen des Tetramethylhomologen des Dihydropyrogallols (11). Als Vorstufe zur Synthese erwies sich neben dem Tribromtetramethylcyclohexanon (7) das Bromenol (10) als sehr vorteilhaft, da bei seiner alkalischen Hydrolyse das Redukton (11) in sehr guten Ausbeuten und hoher Reinheit anfällt.

Der Strukturbeweis für das Redukton (11) konnte durch eine Reihe chemischer Umsetzungen und durch spektroskopische Untersuchungen erbracht werden. So ist (11) in der Lage, mit Diazomethan bzw. Dimethylsulfat die zwei isomeren Monoäther (15) und (16) zu bilden; beide Äther können in den Diäther (17) überführt werden. Weitere Derivate, wie das Monoacetat (20), das Diacetat (21) und die beiden isomeren Acetatäther (23) und (24) stützen ebenfalls die Struktur von (11).

Mit Hilfe von kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen konnte gezeigt werden, daß das Redukton (11) nur die beiden identischen tautomeren Formen mit der für aci-Reduktone charakteristischen α -Carbonylendiolgruppierung zu bilden vermag; Tautomere, ohne diese funktionelle Gruppierung, konnten nicht festgestellt werden. Bei tiefen Temperaturen wird im Kernresonanzspektrum eine Aufspaltung des Signals der beiden enolischen Protonen von (11) beobachtet. Eine genaue Zuordnung dieser Signale gelang mit Hilfe der beiden isomeren Monoäther (15) und (16).

Im zweiten Kapitel wird über die Oxydation des Reduktions (11) zum Triketonhydrat (32) und dessen Redoxdisproportionierung berichtet. Die Stabilität des Reduktions (11)

gegenüber Luftsauerstoff scheint besonders groß, mit Jod in Methanol/Wasser wird es jedoch leicht zum Triketonhydrat (32) oxydiert. Beim trocknen Erhitzen erleidet die Hydratform (32) eine Redoxdisproportionierung, wobei das Diketon (33), das Redukton (11), Kohlendioxyd und Wasser entstehen. Die Bildung des Diketons (33) bei der alkalischen Hydrolyse des Dibromdiketons (12) und bei der Oxydation des Reduktions (11) mit Jod im Überschuß bei erhöhter Temperatur läßt sich ebenfalls nur unter Annahme einer Redoxdisproportionierung des intermediär gebildeten Hydrats (32) verstehen.

Für weitere spektroskopische Untersuchungen der Tautomerieverhältnisse bei cyclischen aci-Reduktionen schien die Synthese eines unsymmetrischen, maximal alkylsubstituier-ten Reduktions von Interesse. Die Synthese des Athyltrimethylhomologen des Dihydropyrogallols (40) wird beschrieben. (40) war jedoch nur in Lösung zu etwa 50 % Ausbeute zu erhalten.

Der acide Charakter der carbocyclischen aci-Reduktionen (11), (41), (42) und des 2-Methyläthers (16) wurde untersucht. Die aus den Titrationskurven erhaltenen pK_s -Werte liegen in der gleichen Größenordnung, wie sie bei anderen aci-Reduktionen gefunden wurden.

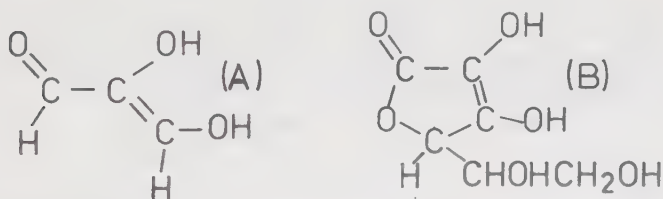
Abschließend konnte durch kernresonanzspektroskopische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen gezeigt werden, daß die beim Redukton (11) beobachtete Aufspaltung des Signals der beiden enolischen Hydroxylprotonen auch bei anderen carbocyclischen aci-Reduktionen auftritt.

Die Kernresonanzspektren des Reduktions (11), der Tetramethylreduktinsäure (42) und des Dihydropyrogallols (41) zeigen eine vergleichbare Aufspaltung.

E i n f ü h r u n g

Definition: Als aci-Reduktone faßt man eine Klasse von organischen Verbindungen zusammen, die durch ihr relativ hohes Reduktionsvermögen sowohl in alkalischer, als auch in saurer Lösung ausgezeichnet sind und die die α -Carbonylendiolgruppierung ($-\text{CO}-\text{COH}=\text{COH}-$) als strukturbestimmende funktionelle Gruppe besitzen.

H. v. EULER und C. MARTIUS ¹⁾ konnten erstmals 1933 diese funktionelle Gruppe dem Trioseredukton (A) und der Ascorbinsäure (= Vitamin C) (B) zuordnen.



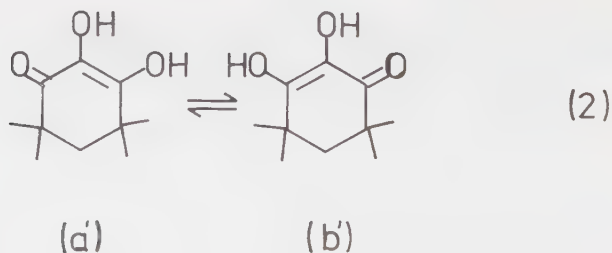
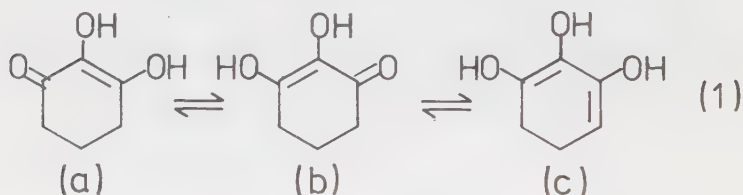
Betrachtungen über den Einfluß von Methylgruppen auf die Stabilität von carbocyclischen aci-Reduktonen

In Fortführung früherer Arbeiten ²⁻¹⁶⁾ über aci-Reduktone der carbocyclischen Reihe sollte das Tetramethylhomologe des Dihydropyrogallols (11), Derivate davon und das Verhalten der oxydierten Form im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen.

Mit der Einführung von je zwei geminalen Methylgruppen an den C-Atomen 4 und 6 des Dihydropyrogallols ^{6, 12, 17)} (1) sollte eine Erhöhung der Stabilität erzwungen werden, ähnlich wie beim Übergang von der Reduktinsäure ^{3, 6, 12, 18, 19)} zur Tetramethylreduktinsäure ¹¹⁾.

Bei der Betrachtung der möglichen tautomeren Formen des tetraalkylsubstituierten und des unsubstituierten Dihydropyrogallols wird verständlich, warum das methylsubstituierte stabiler sein sollte.

Während das unsubstituierte Dihydropyrogallol (1) neben den für aci-Reduktone charakteristischen tautomeren Chelatformen (a) und (b) formal noch eine zusätzliche Tautomerie nach "außen" einzugehen in der Lage ist und somit eine relativ instabile Dientriol-Form (c) zu bilden vermag, ist dies für das tetraalkylsubstituierte System wegen der fehlenden α -ständigen Wasserstoffatome ausgeschlossen, da in diesem Fall die α -Carbonylendiolgruppierung von tertiären C-Atomen begrenzt wird und somit nur die beiden tautomeren Formen (a') und (b') möglich sind.



Die Methylgruppen blockieren somit eine Enolisierung nach "außen", die Bildung der instabilen Dientriol-Form wird dadurch unterbunden und das α -Carbonylendiolsystem als charakteristisches Strukturelement der aci-Reduktone kann sich so besser in der tautomeren Chelatform stabilisieren.

Schon H. v. EULER und B. EISTERT ^{20,21)} wiesen auf eine solche Möglichkeit zur Stabilisierung der α -Carbonylendiolgruppierung hin, weitere Hinweise hierfür wurden dann durch spektroskopische ²²⁾ und röntgenographische ²³⁾ Untersuchungen geliefert.

Es scheint in diesem Zusammenhang angebracht, neben diesem stabilisierenden Effekt der Methylgruppen auch auf den induktiven Effekt der Methylgruppen hinzuweisen. Durch ihn wird dem α -Carbonylendiolssystem, dem ohnehin ein gewisser negativer Charakter zugeschrieben werden muß, negative Ladung zugeführt; das System wird somit gegen Oxydationsmittel instabiler.

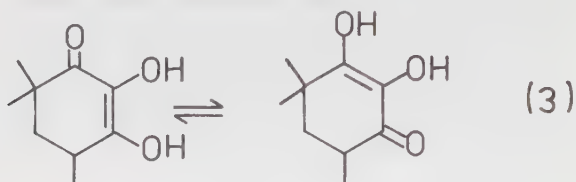
Daß natürlich dieser destabilisierende Effekt der Methylgruppen das System nur geringfügig beeinflusst, steht außer Zweifel, gleichwohl muß dieser Effekt aber berücksichtigt werden.

Um genaue Aussagen über diesen Effekt der Methylgruppen zu erhalten, wäre die Synthese z. B. eines tetrahalogensubstituierten 6-Ringreduktions von großem Interesse. Dieses sollte gegenüber Oxydationsmittel beständiger sein als das Tetramethylhomologe des Dihydropyrogallols. Ein Vergleich der Redoxpotentiale dieser verschiedenen substituierten aci-Reduktionen, sofern diese exakt bestimmbar sind, würde eine quantitative Aussage zulassen. Abschließend sei noch auf einen weiteren Effekt hingewiesen, der durch die Einführung von Alkylgruppen bei carbocyclischen aci-Reduktionen in Erscheinung tritt.

Wie aus der Literatur über unsymmetrisch substituierte carbocyclische aci-Reduktionen ^{2,4,9,10,11,14,15,24)} zu entnehmen ist, lassen sich diese oft nur in sehr geringen Ausbeuten isolieren und zeigen außerdem eine sehr geringe Kristallisationsbereitschaft.

Eine Erklärung hierfür läßt sich mit Hilfe von Tautomeriebetrachtungen finden.

Beim Trimethylhomologen des Dihydropyrogallols ^{14,15)} lassen sich neben anderen möglichen tautomeren Formen zwei mit der α -Carbonylendiolgruppierung formulieren, die als nicht identische Formen und somit als zwei verschiedene Individuen anzusehen sind:



Das Vorliegen dieser beiden Formen muß für die geringe Kristallisationsbereitschaft dieses aci-Reduktons verantwortlich gemacht werden. Bei allen symmetrisch substituierten oder unsubstituierten carbocyclischen aci-Reduktonen sind beide α -Carbonylendiolformen vollkommen identisch. Dies äußert sich dann, wie bei allen in der Literatur beschriebenen Fällen, durch gute Kristallisationsbereitschaft. Schließlich wird durch die symmetrische Anordnung von Substituenten nicht zuletzt die spektroskopische Deutung vor allem der Kernresonanzspektren überaus vereinfacht und unkompliziert.

Kapitel I

Über Vorstufen, Synthesen und Derivate des Tetramethylhomologen des Dihydropyrogallols (11)

Als Ausgangsmaterial für die Synthese von (11) bot sich, wie im Fall des Trimethylhomologen des Dihydropyrogallols ^{14,15)}, das billige und leicht zugängliche Isophoron (4) an. Als ein 3,5,5-Trimethylcyclohexen-2-on liegt in ihm mit Ausnahme der noch einzuführenden Methylgruppe bereits das Kohlenstoffskelett von (11) vor. Mit der α,β -ungesättigten Ketongruppierung trägt das Isophoron zudem eine funktionelle Gruppe, die bei der Einführung der vierten Methylgruppe von ausschlaggebender Bedeutung sein sollte. Wie in den grundlegenden Arbeiten von E. P. KOHLER ^{25,26)} und anderen ²⁷⁻³⁷⁾ gezeigt wurde, ist diese Gruppierung prinzipiell in der Lage, eine Methylgrignardverbindung in einer 1,4-Addition anzulagern und so den Weg zum tetraalkylsubstituierten Kohlenstoffskelett zu ermöglichen.

Nach M. S. KHARASH und P. O. TAWNY ³⁸⁾ reagiert Isophoron mit Methylmagnesiumbromid unter Zusatz katalytischer Mengen Cu_2Cl_2 unter 1,4-Addition zum Tetramethyl-cyclohexanon, dem gewünschten Produkt. Ohne Katalysator wird nur 1,2-Addition an der Carbonylfunktion des Isophorons festgestellt, wobei der tertiäre Alkohol bzw. unter Wasserabspaltung das entsprechende Dien entsteht.

Andere Autoren ^{39,40)} verwenden für 1,4-Addition an α,β -ungesättigten Systemen Kupfer-II-acetat als Katalysator.

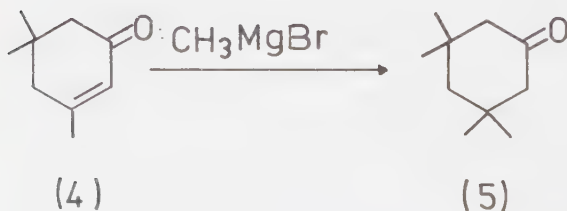
Vom Tetramethyl-cyclohexanon ausgehend boten sich verschiedene Möglichkeiten zur Synthese des Tetramethylhomologen des Dihydropyrogallols. Die von G. HESSE et al ¹²⁾ entwickelte Methode über das Dibenzylidencarbinol des Tetramethyl-cyclohexanons mit anschließender

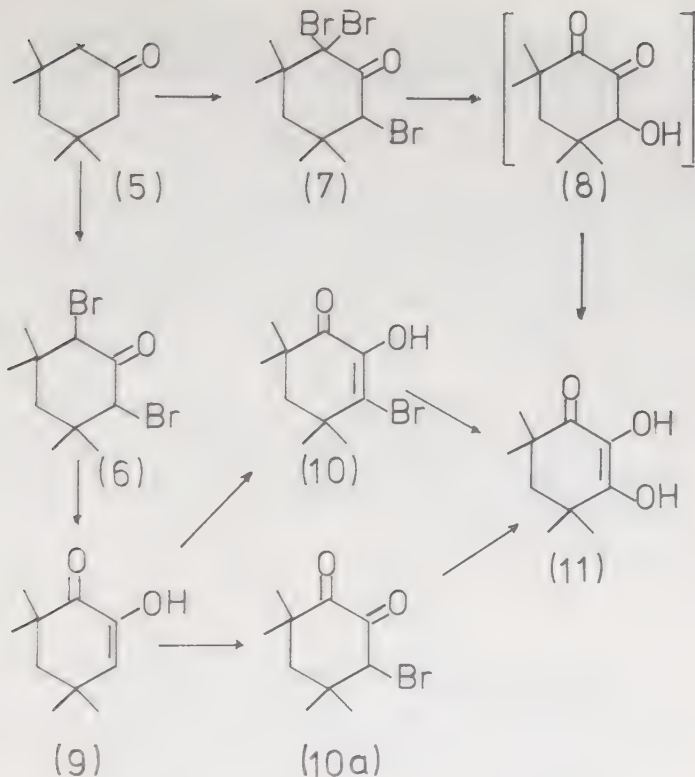
Ozonolyse und Spaltung des dabei entstehenden Diozonids zum Redukton (11) zu gelangen, scheiterte schon im ersten Schritt, der Kondensation von Tetramethyl-cyclohexanon mit dem aromatischen Aldehyd. Es ließen sich dabei nur die Ausgangskomponenten isolieren, eine Kondensation konnte nicht festgestellt werden. Offenbar verhält sich das Tetramethyl-cyclohexanon ähnlich dem Trimethylhomo-
logen, das durch Hydrierung von Isophoron zugänglich ist und nach G. R. ENSOR und W. WILSON ⁴¹⁾ ebenfalls keine Kondensation mit aromatischen Aldehyden eingeht. Offenbar spielt die sterische Hinderung durch die Anhäufung der Methylgruppen hierbei eine entscheidende Rolle.

Die zweite Methode von G. HESSE et al ³⁾ durch Monochlorierung bzw. Bromierung des Ketons, anschließender Nitrosierung zum Isonitrosemonochlorketon und hydrolytischer Spaltung dieser Vorstufe das Redukton zu fassen, scheiterte an der Unmöglichkeit, das monobromierte Tetramethyl-cyclohexanon in die Isonitrosoverbindung zu überführen.

Wie bei der Aldehydkondensation muß auch hier mit einer sterischen Hinderung durch die Methylgruppen gerechnet werden.

Zwei weitere Synthesemöglichkeiten, die schließlich beide zum Erfolg führten, seien nachstehend kurz skizziert:





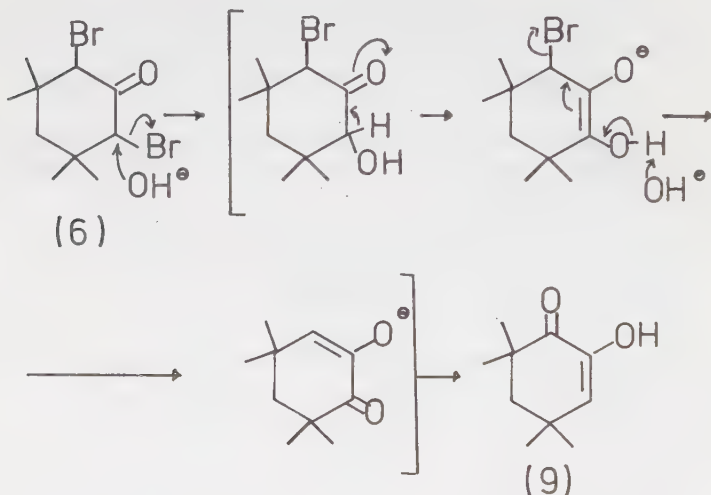
I. Zur Synthese des Enols (10):

Nach C. SANDRIS und G. OURISSON ⁴²⁾ lässt sich das Tetramethyl-cyclohexanon (5) leicht in die Dibromverbindung (6) überführen. Die Bromierung in Eisessig liefert je nach den Reaktionsbedingungen entweder das cis-2,6-Dibrom-3,3,5,5-tetramethyl-cyclohexanon mit di-äquatorialer Stellung der beiden Bromatome oder die trans-Verbindung mit axial-äquatorialer Stellung.

Beide Formen sind für die nachfolgende Hydrolyse der Dibromverbindung (6) mit kalter Kalilauge in gleichem Maße geeignet.

Hierbei wird das Enol (9) in relativ guten Ausbeuten erhalten ⁴²⁾.

Für den Mechanismus dieser alkalischen Hydrolyse wird primär eine nucleophile Substitution eines Bromatoms, gefolgt von einer Enolisierung mit anschließender Eliminierung des zweiten Broms angenommen.



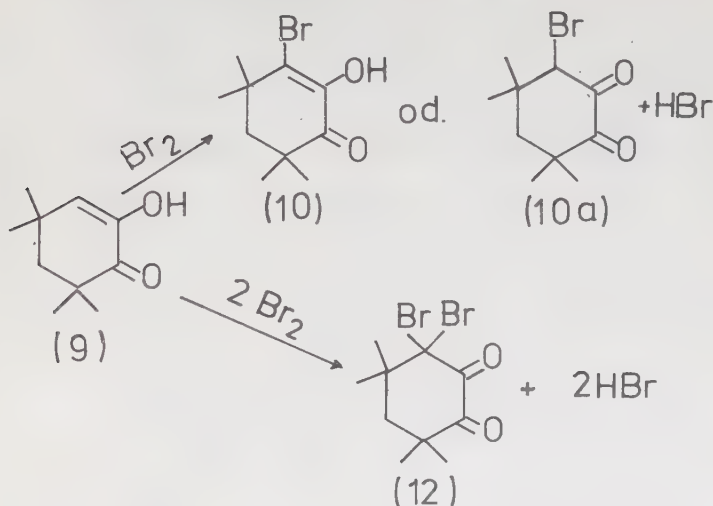
Ein ähnlicher Mechanismus sollte bei der Hydrolyse des Dibromdihydroisophorons ⁴³⁾ mit kalter Kalilauge zum entsprechenden Diosphenol ^{44,45)} möglich sein.

1) Versuche zur Bromierung des Enols (9) zum Brom-enol (10):

Mit Brom im Überschuß kann das Enol (9) leicht zum gelben Dibromdiketon (12) bromiert werden ⁴²⁾.

Es lag nun nahe, daß (9) beim Umsatz mit äquimolaren

Mengen Brom das gewünschte Monobromprodukt entweder in Form des Bromenols (10) oder als Bromdiketon (10a) liefert.



Orientierende Versuche in dieser Richtung zeigten jedoch, daß nur immer Gemische aus (9), (12) und einer dritten noch unbekannten Substanz isoliert werden konnten. Für die Identifikation und Isolierung dieser dritten Substanz leistete vor allem die Dünnschichtchromatographie große Dienste. Die unbekannte, bei der Bromierung von (9) entstandene Verbindung zeigte ebenso wie die Ausgangsverbindung eine tiefdunkle Eisen-III-Reaktion auf der Dünnschichtplatte, während das Dibromdiketon als nicht enolisierbares α -Diketon diese Färbung mit dem Sprühreagenz nicht zeigte, durch seine Eigenfarbe (gelb) aber leicht erkennbar war. Wie schon vielfach beschrieben ⁴²⁻⁴⁷⁾ zeigen cyclische α -Diketone, die in der Enolform vorliegen, diese Farbreaktion mit Eisen-III-chlorid, ebenso alle Derivate von Reduktonen, deren "acide" Hydroxylgruppe

in 3-Stellung durch andere Gruppen blockiert sind 1,18,48-51).

Die Farbskala reicht hierbei von grün über braun-rot bis tiefblau. Nach B. EISTERT et al⁴⁸⁾ wird diese Farbreaktion durch die Bildung von 5-Ring-Eisen-chelaten hervorgerufen. Cyclische transfixierte β -Dicarbonylverbindungen in der Enolform zeigen hingegen diese Farbreaktion aus sterischen Gründen nicht 52-54).

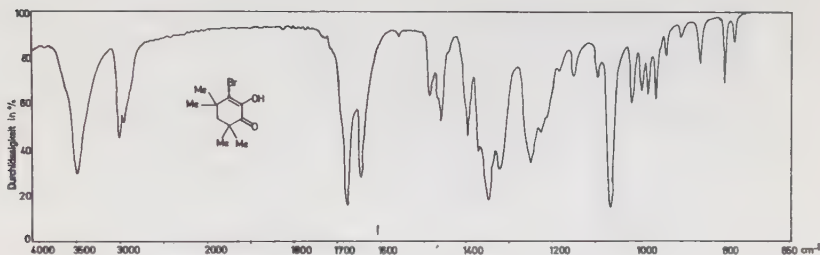
Aus der Intensität der Substanzflecken auf der Dünnschichtplatte war bei den Vorversuchen zu entnehmen, daß die drei im Reaktionsgemisch vorliegenden Verbindungen etwa zu gleichen Teilen entstanden sind, eine nähere Untersuchung der Monobromierung des Enols (9) somit erfolgversprechend war. Systematische Bromierungsversuche, bei denen vor allem die Konzentration des Enols (9) und des Broms in Eisessig variiert wurden, führten schließlich zu den optimalen Bedingungen, um diese dritte, in ihrer Struktur noch nicht aufgeklärten Substanz, zu isolieren. Sie fällt beim vorsichtigen Verdünnen der Reaktionsmischung mit Wasser als praktisch farblose (manchmal schwachgelbe) Verbindung an, läßt sich aus Ligroin oder Methanol/Wasser umkristallisieren und zeigt die auf der Dünnschichtplatte festgestellte tiefdunkle Eisen-III-reaktion.

Die Struktur (10a) war aus zwei Gründen auszuschließen. Einmal sollte sie keine Eisen-III-reaktion zeigen, zum anderen sollte sie ähnlich dem Dibromdiketon (12) gelb gefärbt sein. Aufgrund der Eisen-III-reaktion und der C-H-Analyse war die Struktur (10) wahrscheinlich.

2) Strukturbeweis von (1o) mit Hilfe spektroskopischer Untersuchungen und chemischer Reaktionen

a) Das IR-Spektrum:

(Leitz, KBr-Pressling)



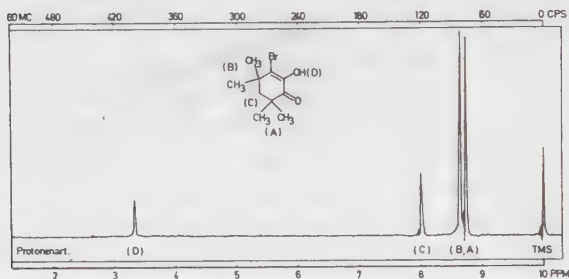
Neben der starken OH-Valenzschwingung bei $\nu_{\text{OH}} = 3495 \text{ cm}^{-1}$, die der enolischen Hydroxylgruppe zugeordnet werden muß, treten noch zwei charakteristische Absorptionen bei $\nu_{\text{CO}} = 1674 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{C=C}} = 1640 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die Lage der OH-Valenzschwingung spricht für schwache intramolekulare Wasserstoffbrücken 55).

Wird (1o) in Tetrachlorkohlenstoff bei verschiedenen Konzentrationen gemessen, so kann keine Verschiebung der OH-Absorptionen festgestellt werden. Wegen der nur sehr schwachen intramolekularen H-Brücke sollte demnach die α,β -ungesättigte Carbonylfunktion im Bromenol im Vergleich zu der des Isophorons (4) 56) ($\nu_{\text{CO}} = 1672 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 1639 \text{ cm}^{-1}$) oder der des unbromierten Enols (9) 42) ($\nu_{\text{CO}} = 1662 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 1641 \text{ cm}^{-1}$) nur unwesentlich verschoben sein. Mit 1674 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} liegen die beobachteten Absorptionen des Bromenols (1o) in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von R. N. JONES 57) an α,β -ungesättigten 6-Ringketonen. Schließlich kann noch die Absorption bei $\nu = 1223 \text{ cm}^{-1}$

der C-O-H-Schwingung im Bromenol zugeordnet werden. Für die OH-Deformationsschwingung kann eine Frequenz bei $\nu = 1345 \text{ cm}^{-1}$ verantwortlich gemacht werden.

b) Das NMR-Spektrum von (10):

(Jeol C-60, Konz. 110 mg / 0,4 ml CDCl_3)



Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale:

$$\tau_A = 8,74 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_B = 8,64 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_C = 8,01 \text{ ppm (S)}$$

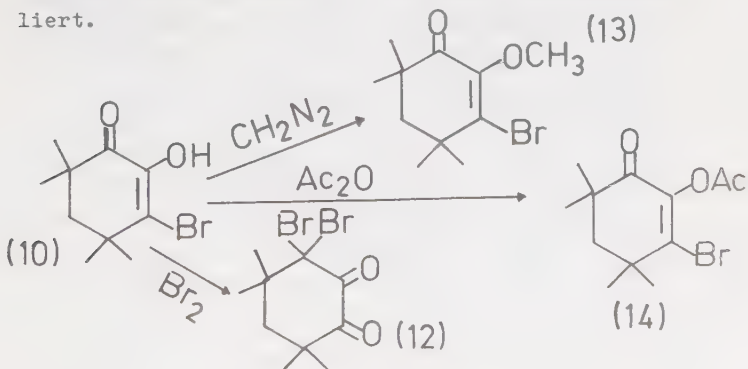
$$\tau_D = 3,23 \text{ ppm (S) (konzentrationsabhängig)}$$

Während die Resonanzsignale der geminalen Methylgruppen (A) und (B) im unbromierten Enol (9) chemische Verschiebungen von $\tau_A = 8,78 \text{ ppm}$ und $\tau_B = 8,75 \text{ ppm}$ zeigen, sind die entsprechenden des Bromenols (10) in geringem Maße zu tieferem Feld verschoben. Diese Verschiebung muß auf den induktiven Effekt des eingeführten Broms zurückgeführt werden. Der Einfluß des Broms auf die Methylgruppen (B) sollte hierbei größer sein als auf die Methylgruppen (A). Die Methylgruppen (C) ergibt eine chemische Verschiebung von $\tau_C = 8,01 \text{ ppm}$,

während im unbromierten Enol (9) hierfür ein Wert von $\tau = 8,19$ ppm gefunden wird. Es ist anzunehmen, daß diese Verschiebung ebenfalls auf das eingeführte Bromatom zurückzuführen ist. Daß das Signal bei $\tau_D = 3,23$ ppm dem enolischen Proton zuzuordnen ist, zeigen folgende Kriterien. Einmal liegen die Signale von enolisierten α -Diketonen bei tieferem Feld und sind zudem konzentrationsabhängig ^{68,126}), wie sich auch in diesem Fall zeigen ließ, zum anderen wird beim Schütteln der in CDCl_3 gelösten Probe mit D_2O ein H-D-Austausch des enolischen Protons beobachtet; das Signal (D) verschwindet praktisch vollständig im Kernresonanzspektrum, die OD-Gruppierung zeigt kein Resonanzsignal.

3) Chemische Reaktionen

Für die Struktur von (10) sprechen neben diesen spektroskopischen Befunden noch eine Reihe chemischer Umsetzungen. Das Bromenol (10) zeigt, wie schon oben erwähnt, eine starke Eisen-III-chloridreaktion; es läßt sich leicht mit Brom in das gelbe Dibromdiketon überführen, mit Diazomethan wird der Bromenoläther (13), mit Acetanhydrid das Bromenolacetat (14) erhalten und bei der alkalischen Hydrolyse von (10) wird das gewünschte Redukton (11) in guten Ausbeuten isoliert.



a) Bromierung des Bromenols (10) zum Dibromdiketon (12)

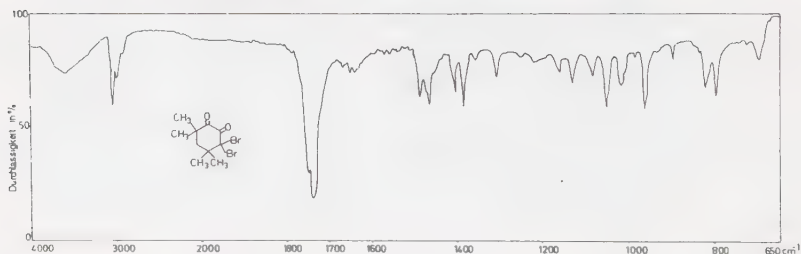
Entsprechend der Umsetzung des Bromenols der homologen 5-Ringreihe ⁶⁹⁾ (Vorstufe zur Synthese der Tetramethylreduktinsäure ¹¹⁾) mit Brom in Eisessig zum 3,3-Dibrom-4,4,5,5-tetramethyl-cyclopentandion-1,2 ^{69,131,132)} läßt sich das Bromenol (10) in das Dibromdiketon (12) überführen.

Bei der Bromierung von (10) in Eisessig wird das gelbe Dibromdiketon in guten Ausbeuten erhalten. Es ist mit dem von C. SANDRIS et al ⁴²⁾ bei der Bromierung des Enols (9) isolierten Produkt vollkommen identisch. Wie dieses zeigt (12) keine Farb-reaktion mit Eisen-III-chlorid; beim Vergleich der spektroskopischen Befunde wird ebenfalls Übereinstimmung gefunden.

Schließlich konnte beim Mischschmelzpunkt keine Depression festgestellt werden. Das von C. SANDRIS erhaltene Dibromdiketon zeigt in Nujol bei 1738 cm^{-1} eine starke Carbonylabsorption, während unser Produkt in KBr gemessen zwei Carbonylabsorptionen bei 1743 cm^{-1} und 1732 cm^{-1} verursacht.

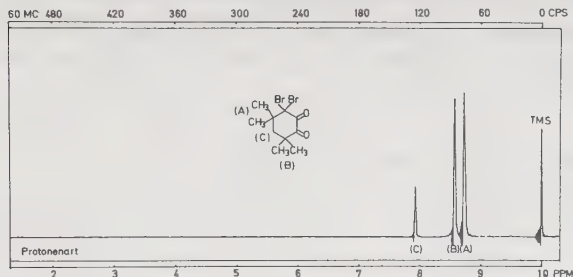
Im NMR-Spektrum von (12) deutet das Fehlen einer enolischen OH-Gruppe auf die angegebene Struktur hin. Nur insgesamt zwei Signale für die geminalen Methylgruppen und ein Singulett der Methylgruppe sprechen eindeutig für die Struktur von (12).

IR-Spektrum von (12): (Leitz, KBr-Pressling)



NMR-Spektrum von (12):

(Jeol C-60, Konz. 126 mg / 0,4 ml CDCl_3)



Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale:

$$\tau_A = 8,73 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_B = 8,57 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_C = 7,92 \text{ ppm (S)}$$

Weitere Umsetzungen des Dibromdiketons (12) stützen ebenfalls die angegebene Struktur.

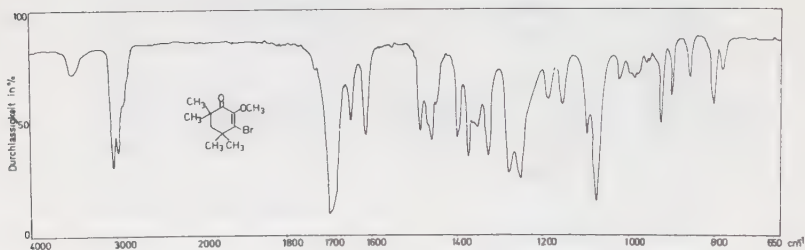
b) Umsetzung des Bromenols (10) mit Diazomethan

Für die Enolform des Bromenols spricht auch die Umsetzung von (10) mit Diazomethan zum entsprechenden Bromenoläther (13). Bei der Umsetzung von (10) mit Diazomethan unter Verwendung katalytischer Mengen BF_3 /Ätherat wird die farblose Methoxyverbindung (13) erhalten. Spuren von BF_3 sind offenbar in der Lage, die Reaktionsfähigkeit der sehr schwach aciden OH-Gruppierung zu erhöhen und somit die Verätherung der enolischen OH-Gruppe zu ermöglichen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird ein schwachgelbes Öl erhalten, das nach mehrfacher Destillation bei $129 - 131^\circ \text{C} / 12 \text{ mm}$ als farblose analysenreine

Flüssigkeit übergeht. Die charakteristische Eisen-III-chloridreaktion, wie sie beim Bromenol zu beobachten ist, bleibt beim Äther (13) aus. Zur Strukturbestimmung dieser Verbindung wurde neben dem IR-Spektrum vor allem das Kernresonanzspektrum herangezogen.

IR-Spektrum des Bromenoläthers (13):

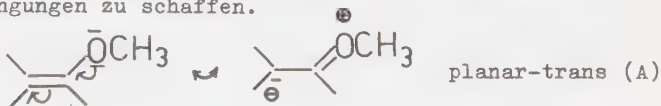
(Leitz, Film 100 %)



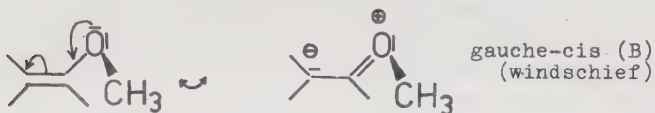
Folgende Kriterien für die Strukturaufklärung erschienen uns besonders wichtig: das Fehlen einer OH-Absorption, die geringe Verschiebung der Carbonylabsorption zu höheren Frequenzen, bedingt durch den induktiven Effekt der Methoxygruppe, und vor allem die Verdoppelung der C=C-Streckschwingung bei $\nu_{\text{C=C-trans}} = 1610 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{C=C-gauche}} = 1640 \text{ cm}^{-1}$.

Wie N. B. COLTHUP ⁵⁸⁾ bei Vinyläthern nachweisen konnte, beruht dieser Verdoppelungseffekt der C=C-Streckschwingung auf folgenden Tatsachen.

Die trans-Konfiguration des Vinyläthers ist in der Lage, durch planare Einstellung maximale Resonanzbedingungen zu schaffen.



Eine planare cis-Konfiguration wird dagegen aus sterischen Gründen behindert, so daß keine maximale Resonanzstabilisierung mehr möglich ist.



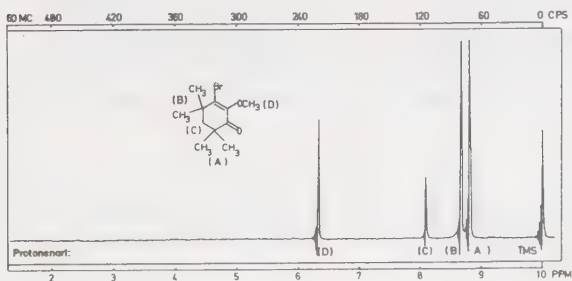
Die geschwächte C=C-Bindung im Fall (A) zeigt nach N. B. COLTHUP Absorptionen um 1620 cm^{-1} , der durch Resonanz praktisch nicht beeinflussten C=C-Bindung im Fall (B) werden dagegen Absorptionen im Bereich um 1640 cm^{-1} zugeordnet. Wird die Methylgruppe durch den Phenylrest (e-ziehende Gruppe) ersetzt, so sollte nach Y. MIKAWA ⁵⁹⁾ die Resonanzmöglichkeit nach (A) verringert werden; Phenylvinyläther absorbieren bei 1653 und 1635 cm^{-1} .

Übertragen wir diese Überlegungen auf unser System, so muß die Absorption bei 1610 cm^{-1} der planaren trans-Form, die bei 1640 cm^{-1} der windschiefen cis-Form zugeordnet werden.

Neben diesen beiden Absorptionen sei noch auf eine bei $\nu = 1271\text{ cm}^{-1}$ hingewiesen, die der C-O-C-Gruppierung zugeordnet werden kann ⁵⁵⁾.

NMR-Spektrum des Bromenoläthers (13):

(Jeol C-60, Konz. 132 mg / 0,4 ml CDCl_3)



Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale:

$$\tau_A = 8,80 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_B = 8,66 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_C = 8,10 \text{ ppm (S)}$$

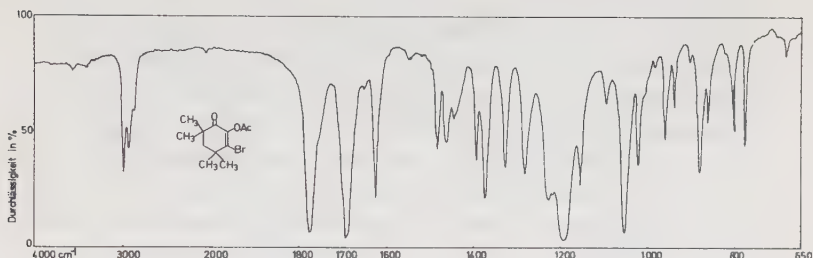
$$\tau_D = 6,34 \text{ ppm (S)}$$

Im Vergleich zum Bromenol (10) fehlt hier das Resonanzsignal der enolischen OH-Gruppe, dagegen tritt das für Methoxygruppen charakteristische Signal bei $\tau_D = 6,34 \text{ ppm}$ auf ⁶⁸). Die chemischen Verschiebungen der Protonenresonanzsignale der vier Methylgruppen und der Methylengruppierung sind im Vergleich zum Bromenol nur wenig verschieden. Ein zusätzlicher Strukturbeweis für den Bromenoläther kann durch die alkalische Hydrolyse zum 2-Methoxyreduktion (16) erbracht werden. Der hierbei isolierte Monoäther ist vollkommen identisch mit dem bei der Umsetzung des Reduktons (11) mit Dimethylsulfat erhaltenen Produkt.

c) Bildung des Bromenolacetats (14)

Die Möglichkeit der Acetylierung des Bromenols (10) zur Acetylverbindung (14) stützt ebenfalls die Struktur des Enols (10). Mit Acetanhydrid in Pyridin wird (14) in guten Ausbeuten als farblose gut kristallisierende Substanz erhalten. Wie der Bromenoläther (13) zeigt das Acetat (14) ebenfalls keine Eisen-III-chloridreaktion. Zur Strukturaufklärung wurde neben den spektroskopischen Methoden die saure und alkalische Hydrolyse des Acetats (14) herangezogen.

IR-Spektrum von (14):
(Leitz, KBr-Pressling)

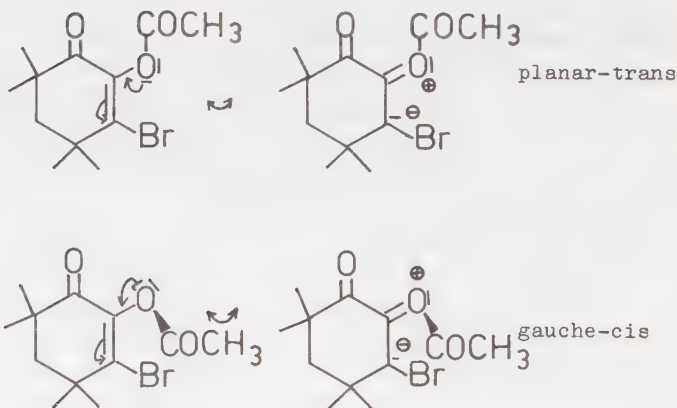


Das als Vinylacetat aufzufassende Bromenolacetat (14) zeigt bei $\nu_{\text{CO}} = 1772 \text{ cm}^{-1}$ eine starke Carbonylab-sorption, die für Verbindungen dieser Art sehr charakte-ristisch ist ⁶⁰⁻⁶⁴), gleichgültig ob es sich dabei um offenkettige Vinylacetate handelt, oder die Vinyl-C=C-Doppelbindung in einen Ring eingebaut ist. Die Er-höhung der Carbonylfrequenz der Acetatgruppierung be-ruht auf der elektronenziehenden Wirkung der C=C-Dop-pelbindung, so daß die Carbonylmesomerie weitgehend ge-hindert ist ⁶⁵⁻⁶⁷); dadurch wird die Carbonylab-sorption nach höheren Frequenzen verschoben.



Für die Ringcarbonylgruppe wird eine, im Vergleich zum Bromenol (10) nur wenig nach höheren Frequenzen verschobene Absorption bei $\nu_{\text{CO}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$ beobach-tet.

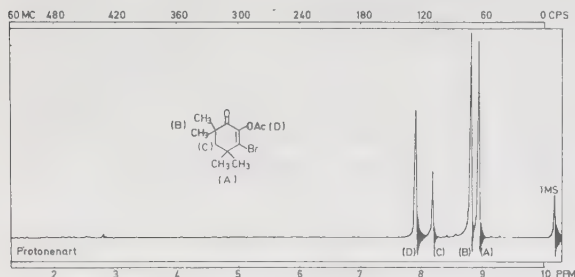
Als weiteres Charakteristikum im IR-Spektrum des Acetats (14) muß die schwache Verdoppelung der C=C-Absorption genannt werden. Wie im Fall des Bromenoläthers (13), nur weniger stark ausgeprägt, treten auch beim Acetat (14) zwei C=C-Absorptionen bei $\nu = 1647 \text{ cm}^{-1}$ (sehr schwach) und bei $\nu = 1621 \text{ cm}^{-1}$ auf. Durch die elektronenziehende Wirkung der Kohlenstoffdoppelbindung kann bei geeigneter Stellung des Acetatrestes ebenfalls mit mesomeren Grenzformen nach obigem Muster gerechnet werden. Die planare trans-Konfiguration im Acetat (14) ist offenbar aus sterischen Gründen sehr viel mehr begünstigt als die windschiefe (gauche) cis-Konfiguration, anders ist wohl die starke Absorption bei $\nu = 1621 \text{ cm}^{-1}$ nicht zu verstehen.



Schließlich sei noch die C-O-Valenzschwingung des Acetatrestes bei einer Frequenz von 1190 cm^{-1} erwähnt.

NMR-Spektrum des Bromenolacetats (14):

(Jeol C-60 H, Konz. 95 mg / 0,4 ml CDCl_3)



Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale:

$$\tau_A = 8,78 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_B = 8,64 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_C = 8,02 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_D = 7,73 \text{ ppm (S)}$$

Durch die Einführung der Acetatgruppierung in das Enol (10) werden die Resonanzsignale der vier Methylgruppen und der Methylengruppe nicht wesentlich beeinflusst. Als Enolacetat sollte (14) kein OH-Resonanzsignal mehr zeigen, dafür aber ein drei Protonen entsprechendes Signal für die Acetylprotonen. Die chemische Verschiebung dieses Signals bei $\tau_D = 7,73 \text{ ppm}$ läßt erkennen, daß es sich bei (14) tatsächlich um ein Enolacetat handelt.

Für aliphatische Essigsäureester werden chemische Verschiebungen der Acetylgruppierung von $7,8 - 8,1 \text{ ppm}$, für aromatische von $7,5 - 7,8 \text{ ppm}$ angegeben ⁽⁶⁸⁾.

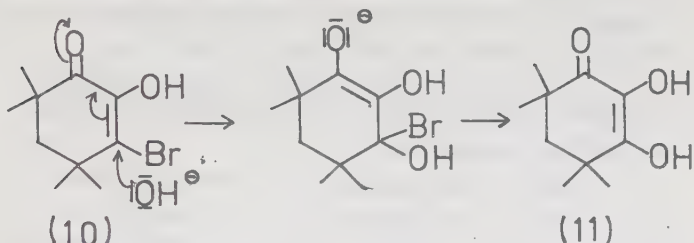
Durch saure Hydrolyse konnte das Acetat (14) wieder in das Bromenol (10) überführt werden, die Hydrolyse des Halogens war unter diesen Bedingungen nicht möglich. Mit heißer 1n Natronlauge dagegen wird neben der Estergruppierung zusätzlich noch das Brom durch eine Hydroxylgruppe substituiert. Beim Ansäuern der Reaktionsmischung mit 30%iger Schwefelsäure konnte so das aci-Redukton (11) in guten Ausbeuten isoliert werden. Der Strukturbeweis dieser Verbindung, die durch alkalische Hydrolyse des Bromenols in größeren Mengen hergestellt wurde, soll nachfolgend eingehend behandelt werden.

II. Die Umsetzung des Bromenols (10) zum aci-Redukton (11)

1) Alkalische Hydrolyse von (10):

Als letztes Kriterium für die Strukturaufklärung des Bromenols (10) kann die glatte alkalische Hydrolyse von (10) zum aci-Redukton (11) betrachtet werden. Das als vinyloges Säurebromid aufzufassende Bromenol läßt sich mit 1n Natronlauge bei 110° C leicht zum Redukton hydrolysieren. Die entsprechende Verbindung der Fünfringreihe ⁶⁹⁾ konnte von G. HESSE et al ¹¹⁾ mit 30%iger Kalilauge ebenfalls in das entsprechende aci-Redukton (Tetramethylreduktinsäure) überführt werden, wenn auch unter drastischeren Bedingungen als im vorliegenden Fall. Läge das Bromenol (10) als bromiertes 1,3-Diketon in der Enolform vor, so wäre die alkalische Hydrolyse des Halogens ungleich schwieriger, wenn nicht unmöglich, da Halogen an der C=C-Doppelbindung unter den obigen Bedingungen kaum gegen die Hydroxylgruppe auszutauschen ist. Eine mögliche parallel zur Hydrolyse verlaufende Benzilsäureumlagerung ⁷⁰⁾ am Bromenol (10) konnte nicht wahrgenommen werden.

Für die alkalische Hydrolyse wird folgender plausibler Mechanismus angenommen:



Das nach dem Ansäuern der alkalischen Reaktionsmischung in großer Reinheit anfallende Redukton (11), sowie die für eine Reduktions synthese relativ hohe Ausbeute sprechen für einen glatten Reaktionsverlauf ohne nennenswerte Bildung von Nebenprodukten. Eine genaue Untersuchung des Reaktionsprodukts mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie ergab neben minimalen Mengen der Ausgangsverbindung und einer zweiten Substanz praktisch nur das aci-Redukton (11) als Hauptprodukt. Die charakteristischen Nachweisreaktionen für aci-Reduktone ²⁰⁾ fallen alle positiv aus, so die momentane Entfärbung von Jod, die Reduktion von Silbernitrat zu metallischem Silber, die tiefblaue Farbreaktion bei Zugabe von Eisen-III-chlorid, die mit überschüssigem Reagenz wieder verschwindet, und die Entfärbung von Tillmanns Reagenz ⁷¹⁾.

Das so erhaltene Rohprodukt braucht nur einmal aus n-Hexan umkristallisiert zu werden, um das aci-Redukton (11) in analysenreiner Form mit 70 % Ausbeute zu erhalten. Die farblosen Kristalle zeigen gegen Luftsauerstoff eine erstaunliche Stabilität. Beim Stehen an der Luft verlieren sie ihr Reduktionsvermögen gegen Jod erst nach Tagen. Selbst reiner Sauerstoff vermag eine wässrig/methanolische Lösung des Reduktions nur sehr langsam zu oxydieren.

Die eingangs angestellten Betrachtungen über die Stabilität von maximal alkylsubstituierten Reduktionen werden durch dieses Beispiel offenbar bestätigt, zumindest in qualitativer Hinsicht.

2) Spektroskopische Untersuchungen am aci-Redukton (11):

a) Das IR-Spektrum von (11)

Das IR-Spektrum des Reduktons in KBr zeigt bei $\nu_{\text{OH}} = 3430 \text{ cm}^{-1}$ eine starke relativ scharfe OH-Absorption. Eine Chelatation, wie sie bei der Tetramethylreduktinsäure ¹¹⁾ und der Methylreduktinsäure ²²⁾ (beide in KBr gemessen) gefunden wurde, liegt offenbar im Fall des Reduktons (11) nicht vor; der obige Wert für die OH-Valenzschwingung spricht eher für intermolekulare oder intramolekulare Einzelbrücken ^{55; 72)}. Bei der Untersuchung von drei 6-Ringreduktionen konnte H. ZAUNER ¹⁴⁾ ebenfalls keine Chelatation, sondern nur intramolekulare H-Brücken feststellen. Im Gegensatz zu diesen Befunden wird für das Hydroxydimeidon ^{73,74)} eine Chelatation angenommen, sie wurde jedoch nicht IR-spektroskopisch bewiesen, sondern aufgrund der leichten Sublimierbarkeit und leichten Löslichkeit in hydrophoben Lösungsmitteln vermutet.

Das IR-Spektrum von (11) zeigt noch zwei charakteristische Absorptionen bei $\nu = 1663 \text{ cm}^{-1}$ für die Carbonylschwingung und bei $\nu = 1608 \text{ cm}^{-1}$ für die C=C-Doppelbindung. Für die C-O bzw. OH-Deformationsschwingung wird eine Absorption von $\nu = 1050 \text{ cm}^{-1}$ gefunden (der entsprechende Wert beim Bromenol wird mit 1061 cm^{-1} angegeben). Ähnliche Werte für die entsprechenden Absorptionen wurden auch bei der Tetramethylreduktinsäure ¹¹⁾ gefunden.

Zur genaueren Untersuchung der OH-Absorption wurde das Redukton (11) in Lösung aufgenommen und zwar

bei verschiedenen Konzentrationen, um etwaige inter- bzw. intramolekulare Wasserstoffbrücken zu erkennen. Erstere brechen bekanntlich bei zunehmender Verdünnung auf, während intramolekulare praktisch lagekonstante Absorptionen zeigen, die konzentrationsunabhängig sind. Die Messungen erstrecken sich über den Konzentrationsbereich von 10^{-1} bis 10^{-3} molar. Bei der Konzentration von 10^{-1} molar werden drei OH-Absorptionen, zwei relativ scharfe bei $\nu = 3534 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 3465 \text{ cm}^{-1}$ und eine breitere Absorption bei $\nu = 3382 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Während die beiden höheren Frequenzen mit zunehmender Verdünnung ihre Lage praktisch nicht verändern und somit den intramolekularen H-Brücken zugeschrieben werden müssen, verschwindet die breitere Absorption bei $\nu = 3382 \text{ cm}^{-1}$ vollkommen. Offenbar liegen in konzentrierten Lösungen neben den intramolekularen H-Brücken auch intermolekulare vor, die beim Verdünnen aufbrechen. Aufgrund der unterschiedlichen Acidität der beiden enolischen OH-Gruppen sollte die Absorption bei $\nu = 3565 \text{ cm}^{-1}$ der acideren β -ständigen, die bei $\nu = 3534 \text{ cm}^{-1}$ der weniger aciden α -ständigen OH-Gruppe zugehören.

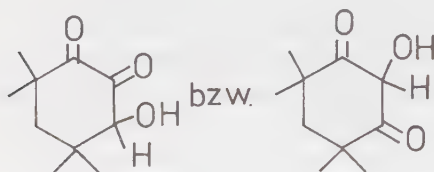
Wie untenstehende Tabelle zeigt, wurden für das Tetra- wie für das Trimethylhomologe des Dihydropyrogallols ¹⁴⁾ praktisch vergleichbare Werte gefunden (in cm^{-1} angegeben):

	ges. Lsg.	0,1m	0,01m	0,001m
Tetramethyldihydropyrogallol (11)	(3530) 3380 (3370)	3534 3465 3382	3535 3466	3532 3463
Trimethyldihydropyrogallol	3378	3526 3441 3371	3533 3459	3527 3458

Abschließend läßt sich sagen, daß das aci-Redukton (11) in verdünnter Lösung bei einer Konzentration von 10^{-2} molar und kleiner nur intramolekulare, in konzentrierterer Lösung dagegen zusätzlich noch intermolekulare Wasserstoffbrücken auszubilden in der Lage ist, eine Chelation liegt bei diesen Konzentrationen mit Sicherheit nicht vor.

b) NMR-spektroskopische Untersuchungen am aci-Redukton (11)

Die Vermutung, daß das aci-Redukton (11) in Lösung ausschließlich in der energetisch begünstigten α -Carbonylendiolfom vorliegt, konnte mit Hilfe der magnetischen Kernresonanzmethode bestätigt werden. Tautomere Formen wie



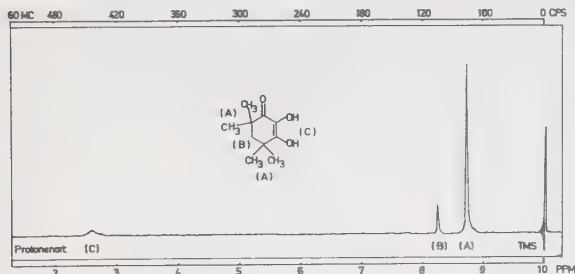
im Gleichgewicht mit der α -Carbonylendiolfom konnten selbst nach Zusatz katalytischer Mengen Säure bzw. Lauge und bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel auch nach wochenlangem Stehen nicht nachgewiesen werden. Ähnliche Untersuchungen von Keto-Enol-Gleichgewichten bei β -Dicarbonylverbindungen konnten schon vielfach mit Hilfe der Kernresonanzmethode durchgeführt werden ⁷⁵⁻⁸⁴).

Der große Vorteil dieser Methode liegt vor allem darin, daß die kernmagnetische Messung keinen Eingriff in das System darstellt und somit auch sehr empfindliche Tautomerieverhältnisse, wie die zwi-

schen Keto- und Enolformen, untersucht werden können. Eine Bedingung muß allerdings erfüllt sein; die Lebensdauer der Tautomeren muß 5×10^{-4} sec. sein ⁸⁵⁾, damit noch eine gute Auflösung der Signale der einzelnen tautomeren Formen gewährleistet wird. Ist das nicht der Fall, so bilden die entsprechenden Signale der einzelnen Tautomeren einen Mittelwert und fallen so zu einem Signal zusammen. Diese Bedingung wird jedoch erfüllt, da gewöhnlich für Keto- und Enolformen eine mittlere Lebensdauer von mindestens einigen Minuten als untere Grenze in der Literatur angegeben wird ⁸⁶⁾.

Kernresonanzspektrum von (11):

(Jeol C-60, Konz. 105 mg / 0,4 ml CDCl_3)



Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale von (11):

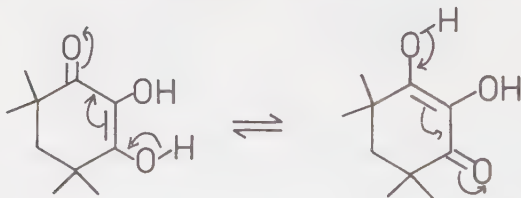
$$\tau_A = 8,73 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_B = 8,26 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_C = 2,59 \text{ ppm (S) (breit u. konz.abhäng.)}$$

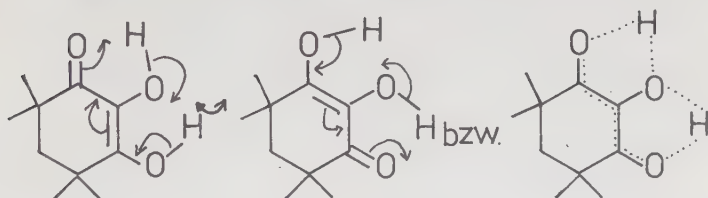
Das Spektrum von (11) zeigt nur drei Signale bei $\tau_A = 8,73$ ppm für die 12 Methylprotonen, bei $\tau_B = 8,26$ ppm für die zwei Methylenprotonen und bei $\tau_C = 2,59$ ppm für die beiden enolischen Pro-

tonen, und ist in seinem Aussehen dem des Trimethylhomologen des Dihydropyrogallols ähnlich, aber durch die vier Methylgruppen im Molekül sehr viel übersichtlicher. Überraschend ist das Auftreten nur eines Methylprotonensignals und eines Hydroxylprotonensignals. Dieser Befund spricht auf den ersten Blick eigentlich gegen die Struktur (11). Die geminalen Methylgruppen in α -Stellung zur Ketofunktion sollten ein Signal bei tieferem Feld, die anderen beiden Methylgruppen eines bei höherem Feld verursachen, da die chemische Umgebung der beiden Methylgruppenpaare und somit deren magnetische Abschirmung unterschiedlich ist. Gleiches sollte für die zwei Hydroxylprotonen zutreffen. Eine Erklärung für das Zusammenfallen der 12 Methylprotonen und der zwei Hydroxylprotonen zu je einem Signal muß in einem sehr schnellen Protonenaustausch, vor allem durch die relativ acide 3-Hydroxygruppe verursacht, gesehen werden:



Dieser Vorgang läuft, durch Assoziatbildung sicherlich begünstigt, bei Raumtemperatur offenbar so schnell ab, daß das relativ träge Kernresonanzgerät nur einen Mittelwert dieser identischen Zustände zu registrieren vermag. Rein formal läßt sich der im NMR-Spektrum erfaßte Zustand durch

folgende resonanzstabilisierte Strukturen wiedergeben:



Daß diese Strukturen den wahren Sachverhalt nicht eindeutig beschreiben, wird deutlich, wenn man die in aci-Reduktionen gewöhnlich sehr unterschiedlich aciden OH-Gruppen in die Betrachtung einbezieht, sie können aber das Auftreten von nur einem Methylprotonensignal hinreichend erklären. Das Zusammenfallen der beiden Hydroxylprotonen zu einem Resonanzsignal konnte schon beim Trimethylhomologen des Dihydropyrogallols beobachtet werden, Untersuchungen an der Tetramethylreduktinsäure, am Dihydropyrogallol und am Trioseredukton zeigten das gleiche Ergebnis. Im folgenden soll das Signal bei $\tau_{\text{C}} = 2,59$ ppm im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen. Wenn dieses Resonanzsignal den beiden Hydroxylprotonen zugeordnet wird, so sollte nach einem H-D-Austausch dieses Signal beim nochmaligen Vermessen der Probe vollkommen verschwunden sein. Mit CDCl_3 als Lösungsmittel und D_2O als Deuteriumquelle konnte für (11) ein solcher H-D-Austausch der beiden relativ aciden Protonen beobachtet werden.

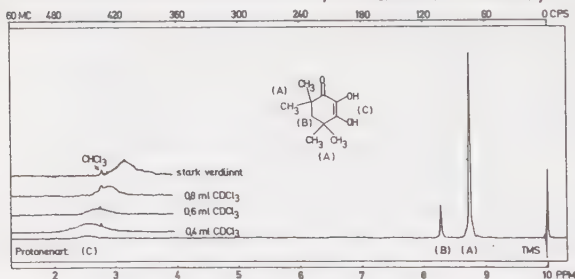
a) Assoziationsverschiebung⁸⁷⁾ der enolischen Protonen von (11)

Während die Signale von Methyl- und Methylenprotonen

bei verschiedenen Konzentrationen praktisch lagekonstant sind und keine nennenswerten Verschiebungen zeigen, wird für die enolischen Protonen hierbei eine deutliche Verschiebung des Signals beobachtet. Mit zunehmender Verdünnung verschiebt sich das Signal nach höherem Feld, wobei die Assoziate, die sich durch intermolekulare Wasserstoffbrücken auszubilden vermögen, aufbrechen und so freie nicht assoziierte Moleküle in der Lösung vorliegen. Der Zerfall der Assoziate in verdünnten Lösungen führt nun insgesamt zu einer Erhöhung der magnetischen Abschirmung solcher Protonen ^{98,99}).

NMR-Spektrum des Reduktions (11) bei verschiedenen Konzentrationen:

(Jeol C-60, Konz. 129 mg / 0,4 ml CDCl₃
 " / 0,6 ml "
 " / 0,8 ml "
 " / stark verdünnt)



Im vorliegenden Fall wird das Signal $\tilde{\tau}_C = 2,59$ ppm bis auf $\tilde{\tau} = 3,2$ ppm bei hoher Verdünnung verschoben. Der gleiche Effekt wird beim Erwärmen der Probe festgestellt, wobei eine Assoziationsverschiebung um mehr als 1 ppm nach höherem Feld hin registriert werden konnte.

B) Einfluß der Temperatur auf die chemische Verschiebung der Protonenresonanzsignale

Bei erhöhter Temperatur zeigt sich, wie oben dargestellt, der gleiche Effekt, wie bei zunehmender Verdünnung, nämlich eine Verschiebung nach höherem Feld.

Wird dagegen die Probe schrittweise auf tiefere Temperaturen gebracht und jeweils gemessen, so sollte eine Verschiebung zu tieferem Feld zu beobachten sein. Wir konnten diese Verschiebung beobachten und zusätzlich schon bei etwa 0° C eine Aufspaltung des breiten Signals für die beiden enolischen Protonen in zwei Singulets feststellen. Mit fallender Temperatur werden die beiden Signale immer schärfer und außerdem nach tieferem Feld verschoben. Der große Unterschied in ihrer chemischen Verschiebung (ca. 1 ppm) läßt vermuten, daß es sich hierbei um die aufgelösten Signale der beiden in ihrer Acidität sehr unterschiedlichen enolischen Hydroxylgruppen handeln muß.

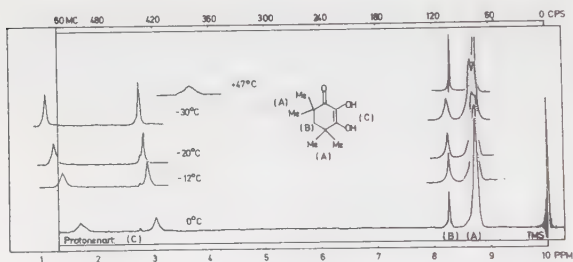
Das acidere Proton der vinylogenen Säurehydroxylgruppe (3-Hydroxygruppe) sollte wegen seiner geringeren Abschirmung bei tieferem Feld, das der enolischen, weniger aciden OH-Gruppe bei höherem Feld als Signal auftreten.

Offenbar ist schon bei 0° C die Austauschgeschwindigkeit zwischen den Hydroxylprotonen so stark herabgesetzt, daß diese im Mittel mehr an den Sauerstoffatomen lokalisiert sind und so als zwei enolische Hydroxylgruppen mit unterschiedlicher magnetischer Abschirmung im Kernresonanzspektrum erkennbar werden. Wird die Probe auf -12° C, -20° C und schließlich auf -30° C heruntergekühlt, so werden beide Signale zunehmend schärfer, der Austausch somit immer mehr zurückgedrängt.

Zudem wird eine Verschiebung der beiden Signale nach tieferem Feld beobachtet, wobei das der acideren Hydroxylgruppe zugeordnete Signal im größeren Maße als das der 2-Hydroxygruppe nach kleineren τ -Werten verschoben wird. Beim anschließenden Erwärmen der Probe auf 20° C fallen die beiden Signale wieder zu einem breiten Signal zusammen.

NMR-Spektrum von (11) (bei verschiedenen Temperaturen)

(Jeol C-60, Konz. 105 mg / 0,4 ml CDCl_3)



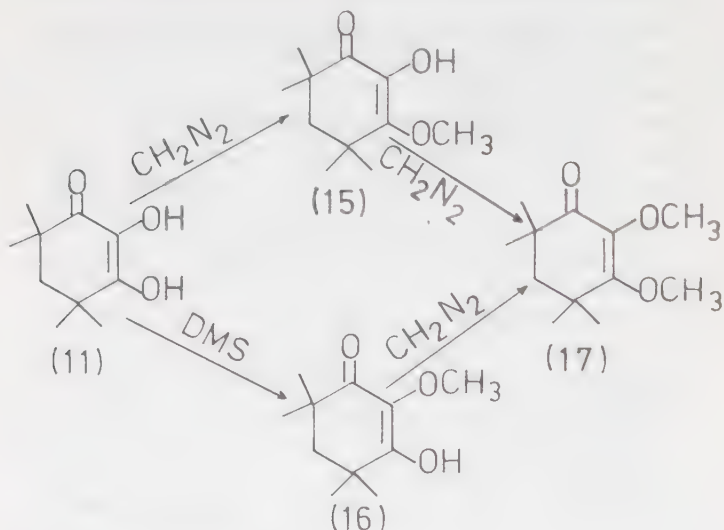
Temp.	Chem. Verschiebung d.Protonen (C)v. (11)		
	vinyl. Sre.Prot.	enol. Prot.	Mittelwert
47°	3,68		3,68
20°	2,59		2,59
0°	1,70	3,09	2,40
-12°	1,37	2,88	2,12
-20°	1,22	2,82	2,02
-30°	1,08	2,75	1,91

Für die beiden Resonanzsignale der vier Methylgruppen und der Methylengruppe werden bei tiefen Temperaturen keine merklichen Veränderungen in der che-

mischen Verschiebung beobachtet, wohl aber eine Signalverbreiterung, die bei -20°C in eine Aufspaltung des Methylprotonensignals übergeht, bei -30°C schließlich als deutliches Dublett zu erkennen ist. Bei dieser Temperatur sind offenbar die enolischen Protonen so an den Sauerstoffatomen fixiert, daß ein Austausch nicht mehr möglich erscheint und die Struktur (11) mit seinen unterschiedlichen Methylgruppen festgelegt ist. Die der Carbonylgruppe benachbarten geminalen Methylgruppen sollten wegen der geringeren Abschirmung bei etwas tieferem Feld als die beiden anderen Methylgruppen auftreten. Die Verbreiterung des Methylenprotonensignals deutet außerdem auf ein bei tieferen Temperaturen gehindertes Durchschwingen dieser Gruppierung hin. Im Modell ragt die Methylengruppe als einzige Gruppierung aus der "quasi-Ebene" der restlichen fünf Kohlenstoffatome heraus, ist aber am Durchklappen nicht gehindert, da sonst im NMR-Spektrum die Methylenprotonen als AB-Spektrum auftreten müßten. Es ist anzunehmen, daß mit fallender Temperatur das Durchschwingen der Methylengruppe schon stark behindert ist und so eine Verbreiterung des Signals zustande kommt. Bei extrem tiefen Temperaturen sollte der Durchklappvorgang praktisch vollkommen zum Erliegen kommen und somit die Methylengruppe als AB-System im Kernresonanzspektrum auftreten. Durch die geringe Löslichkeit von (11) bei sehr tiefen Temperaturen ist aber das Messen in diesem Temperaturbereich nicht mehr möglich.

III. Die Äther des Reduktions (11)

Zur weiteren Charakterisierung der α -Carbonyl-endiolgruppierung im aci-Reduktion (11) wurden die drei möglichen Methyläther und zwar der 2-Methoxy-, der 3-Methoxy- und der 2,3-Dimethoxyäther darzustellen versucht. NMR-spektroskopische Untersuchungen an den beiden Monoäthern bei tiefen Temperaturen sollten zudem noch einen Beitrag zum vorigen Kapitel liefern und vor allem die Zuordnung der Protonenresonanzsignale der Hydroxylprotonen sichern. Es wurde nach folgendem Schema verfahren:



1) Synthese des Monoäthers (15):

Wie andere carbocyclische aci-Reduktionen (14,90-96) reagiert (11) mit einem Mol Diazomethan an der 3-Hydroxygruppe leicht zum Monoäther (15). Die Acidität dieser Hydroxylgruppe ist genügend groß, um die Umsetzung ohne Katalysator, wie er zur Darstellung des Diäthers (17) benötigt wird, durchzu-

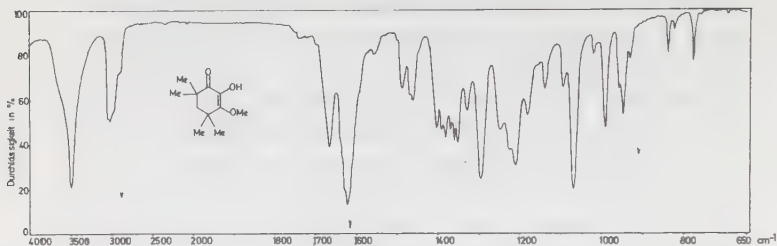
führen.

Bei der Umsetzung der Ascorbinsäure ^{106,107)} bzw. Oxytetronsäure ¹⁰⁶⁾ mit Diazomethan konnten ebenfalls die entsprechenden 3-Methoxyverbindungen erhalten werden. Um einen Überschuß an Diazomethan bei der Umsetzung zum Monoäther (15) zu vermeiden, wird während der Zugabe von Diazomethan die Reaktionsmischung mit Jod auf ihr Reduktionsvermögen geprüft. Nur das Redukton (11) nicht aber der 3-Methoxyäther ist in der Lage, Jod zu reduzieren. Der Monoäther (15), der so nach Entfernung des Lösungsmittels in guten Ausbeuten isoliert werden kann, läßt sich aus Methanol/Wasser umkristallisieren und gibt die, für enolisierte α -Diketone charakteristische Eisen-III-chloridreaktion, die in diesem Fall tief dunkelblau ist und mit der, die das aci-Redukton (11) zeigt, in der Farbe identisch, aber im Gegensatz zu dieser beständig ist.

a) Spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum des Monoäthers (15) in KBr zeigt eine scharfe OH-Valenzschwingung bei $\nu = 3475 \text{ cm}^{-1}$ und als weitere charakteristische Banden eine Carbonylabsorption bei $\nu = 1654 \text{ cm}^{-1}$ und eine C=C-Absorption bei $\nu = 1610 \text{ cm}^{-1}$. Auffallend und ähnlich wie beim Redukton (11) ist die starke C=C-Schwingung im Gegensatz zur schwächeren Carbonylschwingung. Durch den stärkeren mesomeren Effekt der Methoxygruppe wird offenbar im Äther (15) die Carbonylfrequenz um ca. 10 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Die OH-Absorption bei 3475 cm^{-1} , die auf intramolekulare Einzelbrücken schließen läßt, wurde nochmals in Lösung (Tetrachlorkohlenstoff) aufgenommen und ein Wert von $\nu = 3405 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Die Lage dieser Bande ist bei Konzentrationen $\leq 0,1$ molar lagekonstant.

IR-Spektrum des Monoäthers (15):
(Leitz, KBr-Pressling)

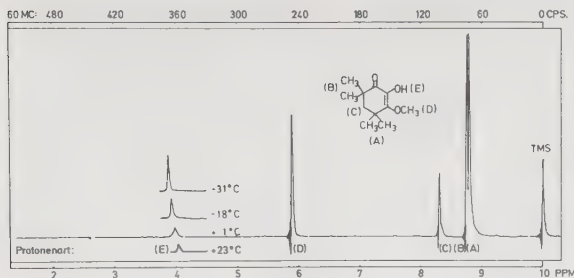


b) NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das Kernresonanzspektrum bestätigt die Struktur des Monoäthers (15). Zwei nicht identische geminale Methylgruppenpaare verursachen zwei Resonanzsignale bei $\tau_A = 8,76$ ppm und $\tau_B = 8,73$ ppm. Die durch die Methoxygruppe wenig beeinflussten Methylenprotonen liegen bei $\tau = 8,28$ ppm, während die Enolmethyläthergruppierung ein für Methoxygruppen charakteristisches Signal bei $\tau_D = 5,87$ ppm zeigt. Das Resonanzsignal des verbleibenden enolischen Protons liegt bei $\tau = 4,02$ ppm und sollte ähnlich den enolischen Protonen im Redukton (11) bei tiefen Temperaturen eine Assoziationsverschiebung zeigen. Aus dem Maß der Verschiebung zu tieferem Feld und nicht zuletzt aus der chemischen Verschiebung des Signals bei Raumtemperatur läßt sich zeigen, daß die Zuordnung, wie sie beim Redukton getroffen wurde, richtig sein muß.

NMR-Spektrum des Monoäthers (15):

(Jeol C-60H, Konz. 102 mg / 0,4 ml CDCl₃)



Assoziationsverschiebung des Hydroxylprotonen-signals bei tiefen Temperaturen:

Temp.	τ (ppm) des Hydroxylprotons von (15)
20°	4,02
1 °	3,98
-18°	3,92
-31°	3,87

Chemische Verschiebungen der Resonanzsignale im Äther (15) bei 23° C:

$$\begin{aligned} \tau_A &= 8,76 \text{ ppm (S)} & \tau_D &= 5,87 \text{ ppm (S)} \\ \tau_B &= 8,73 \text{ ppm (S)} & \tau_E &= 4,02 \text{ ppm (S)} \\ \tau_C &= 8,28 \text{ ppm (S)} \end{aligned}$$

Schließlich sei noch erwähnt, daß das enolische Proton mit D₂O einem H-D-Austausch unterliegt.

2) Synthese des 2-Methyläthers (16):

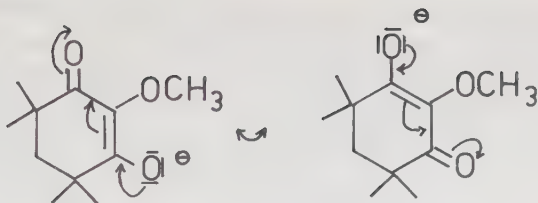
Mit Dimethylsulfat im alkalischen Medium vermögen

carbocyclische aci-Reduktone die entsprechenden 2-Methoxyverbindungen zu bilden (14,92-96).

Wichtig bei der Umsetzung des aci-Reduktions mit Dimethylsulfat ist einmal, daß wegen der Sauerstoffempfindlichkeit von Reduktionen im alkalischen Medium unter Stickstoff gearbeitet werden muß und zudem die Verätherung bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführt werden soll. Nach dem Ansäuern der Reaktionsmischung wird der farblose Monoäther erhalten, der keinerlei reduktive Eigenschaften zeigt und bei dem die Eisen-III-Reaktion negativ ausfällt. Das Ausbleiben der Farbreaktion spricht für die Umsetzung der 2-Hydroxygruppe. Der in unpolaren Lösungsmitteln relativ schwer lösliche Monoäther (16) kann aus n-Hexan/Essigester in Form farbloser Nadeln in guten Ausbeuten erhalten werden. (16) läßt sich als vinyloge Säure mit n/10 Natronlauge als einbasische Säure titrieren, im Gegensatz zum 3-Methoxyäther, bei dem unter gleichen Bedingungen keine Titrationskurve erhalten wird. Das IR-Spektrum von (16) in KBr zeigt im Vergleich zu dem des Monoäthers (15) ein völlig anderes Aussehen. Zwei OH-Frequenzen bei $\nu = 3495 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 3200 \text{ cm}^{-1}$ (breit) sprechen für eine teilweise Dissoziation des Äthers in KBr; zudem sollten intermolekulare Wasserstoffbrücken eine Rolle spielen. Für das teilweise Vorliegen der dissoziierten Form spricht vor allem die starke Absorption bei $\nu = 1570 \text{ cm}^{-1}$ bis $\nu = 1580 \text{ cm}^{-1}$ (breit), die dem resonanzstabilisierten vinylogen Carboxylation (A) zugeschrieben werden muß.

IR-spektroskopische Untersuchungen an enolisierten β -Diketonen (56,97-101), deren Acidität mit der von (16) zu vergleichen ist, stützen diese Befunde. Als Ursache für die stark nach niedrigen Frequenzen verschobene Carbonylabsorption wird eine Resonanzstabilisierung des durch Dissoziation entstandenen Anions

gemäß:

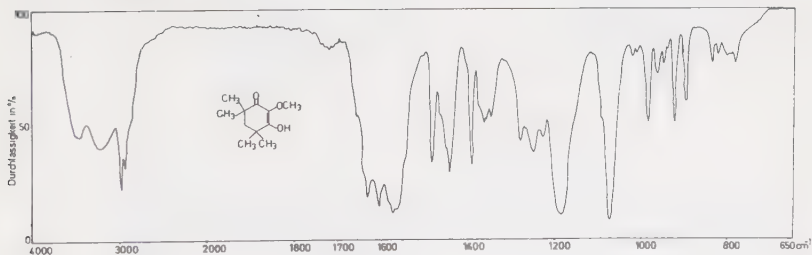


angegeben. Wie in unserem Fall zeigen die untersuchten β -Diketone auch mehr oder weniger starke intermolekulare Wasserstoffbrücken. Neben der dissoziierten Form muß der Monoäther (16) wenigstens zum Teil auch undissoziiert vorliegen; Absorptionen bei 1648 cm^{-1} (Schulter) und bei 1630 bzw. 1605 cm^{-1} sprechen für diese Annahme. Eine sehr schwache Absorption bei 1720 cm^{-1} sollte außerdem einer 1,3-Diketoform von (16) zugeordnet werden können ⁹⁷⁾.

Schließlich sei noch ergänzend hinzugefügt, daß resonanzstabilisierte Anionen der normalen (nicht vinylogenen) Carboxylgruppe im Bereich zwischen 1550 und 1610 cm^{-1} absorbieren ¹⁰²⁻¹⁰⁵⁾.

IR-Spektrum des Monoäthers (16):

(Leitz, KBr-Pressling)



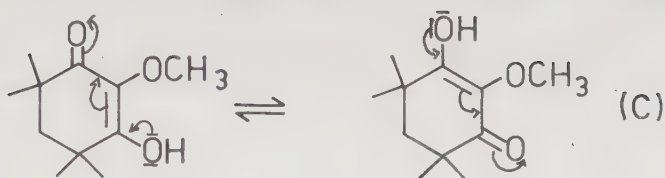
Im NMR-Spektrum wird, wie erwartet, nur ein enolisches Proton bei $\tau = 3,2 - 4$ ppm als flaches, für acide Protonen charakteristisches Signal gefunden, das durch Spuren von Säure (HCl-Dämpfe) in seiner Lage verändert werden kann und außerdem mit D_2O einen H-D-Austausch zeigt. Im Gegensatz zum 3-Methyläther liegt das Methoxy-signal von (16) bei höherem Feld ($\tau = 6,37$ ppm). Die größere magnetische Abschirmung der 2-Methoxygruppe muß auf die weniger begünstigte Resonanzmöglichkeit der π -Elektronen der Methoxygruppe zurückgeführt werden (Schema A).

Für den 3-Methoxyäther wird diese Resonanzmöglichkeit durch die in Konjugation mit der C=C-Bindung stehende Carbonylfunktion begünstigt (Schema B).



Nicht überraschend ist das Auftreten nur eines Methylprotonensignals bei $\tau = 8,80$ ppm, da, wie beim Reduktion (11), durch ständigen Protonenaustausch in Lösung nur der zwischen den beiden identischen Tautomeren (C)

liegende Zustand erfaßt wird.

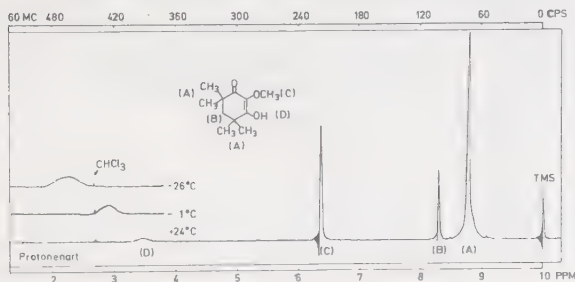


Für die Methylengruppierung wird eine chemische Verschiebung von $\tau = 8,28$ ppm gefunden, sie liegt somit genau an der gleichen Stelle wie bei der 3-Methoxyverbindung.

Die Assoziationsverschiebung des Resonanzsignals der "aciden Hydroxylgruppe" bei tiefen Temperaturen zeigt, daß dieses Signal mit abnehmender Temperatur in größerem Maße nach tieferem Feld verschoben wird, als dies beim entsprechenden Signal der 3-Methoxyverbindung beobachtet werden konnte. Es besteht somit die geforderte Übereinstimmung bezüglich der Befunde, die bei der Untersuchung des Reduktions (11) erhalten wurden.

NMR-Spektrum von (16):

(Jeol C-60H, Konz. 89 mg / 0,4 ml CDCl_3)



Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale bei RT und tiefen Temperaturen:

$$\begin{array}{ll} \tau_A = 8,80 \text{ ppm (S)} & \tau_C = 6,37 \text{ ppm (S)} \\ \tau_B = 8,28 \text{ ppm (S)} & \tau_D = 3,2-4 \text{ ppm (breit)} \end{array}$$

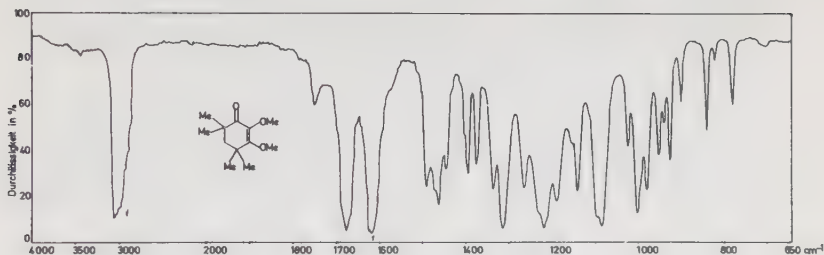
Temp.	τ (ppm) von OH-Proton
24°	3,35 - 45
20°	3,15 - 25
- 1°	2,80 - 90
-26°	2,20 - 30

3) Synthese des 2,3-Dimethyläthers (17)

Für die Darstellung von Redukton-Diäthern bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten ^{14,20,90,92-94}), einmal durch Umsetzung des aci-Reduktions mit einem Überschuß an ätherischer Diazomethanlösung bei Verwendung katalytischer Mengen BF_3 /Ätherat oder durch Verätherung der 2-Methoxyverbindung mit Diazomethan. Der Diäther (17) konnte auf beiden Wegen erhalten werden, einfacher jedoch über die 2-Methoxyverbindung. Das IR-Spektrum von (17) zeigt, wie erwartet, keine OH-Absorption. Für das α,β -ungesättigte Keton-system können zwei Absorptionen bei $\nu_{\text{C=O}} = 1665 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{C=C}} = 1609 \text{ cm}^{-1}$ angegeben werden. Aus sterischen Gründen sollte im Diäther die transplanare Form begünstigter als die cis/gauche sein.

IR-Spektrum des Diäthers (17):

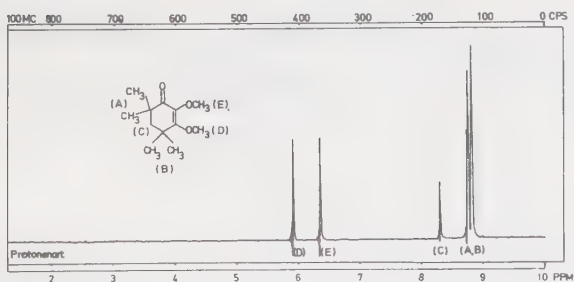
(Leitz, Film 100 %)



Im NMR-Spektrum des Diäthers (17) zeigen die beiden Signale der Methoxygruppen praktisch die gleichen chemischen Verschiebungen wie die Methoxygruppen im 3- und 2-Methyläther. Eine Zuordnung dieser beiden Signale ist dadurch leicht möglich. Das bei tieferem Feld liegende Signal bei $\tau = 5,91$ ppm entspricht dem des 3-Methyläthers (15), das höhere bei $\tau = 6,35$ ppm dem des 2-Methyläthers.

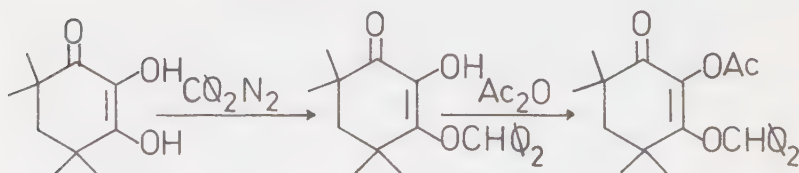
NMR-Spektrum des Diäthers (17):

(Jeol C-100, Konz. 105 mg / 0,4 ml CDCl_3)



4) Umsetzung des Reduktions (11) mit Diphenyldiazomethan

Während das Reduktion (11) mit Diazomethan zum Mono-ather (15) und bei Zugabe von BF_3 als Katalysator gar zum Diäther (17) reagieren kann, wird bei der Umsetzung von (11) mit Diphenyldiazomethan im Überschuß selbst in Gegenwart von BF_3 nur das 3-Diphenylmethyl-derivat (18) erhalten. Neben der geringeren Reaktionsfähigkeit des Diphenyldiazomethans spielt hier sicherlich die sterische Hinderung durch die 3-Diphenylmethoxygruppe eine erhebliche Rolle. Die Raumerfüllung der Diphenylmethoxygruppe und der an der Hydroxylgruppe angreifende Katalysator verhindern offenbar den Angriff eines zweiten Moleküls Diphenyldiazomethan. Die Acetylierung der noch freien 2-Hydroxygruppe mit Acetanhydrid gelingt hingegen. Das NMR-Spektrum des Acetats (19) zeigt deutlich, wie groß die Raumerfüllung und somit eine Abschirmung durch die Diphenylmethylgruppe ist, da das Signal für die Acetylgruppe nicht wie gewöhnlich bei etwa $\tau = 8$ ppm auftritt, sondern um ungefähr 0,3 ppm nach höherem Feld verschoben ist.



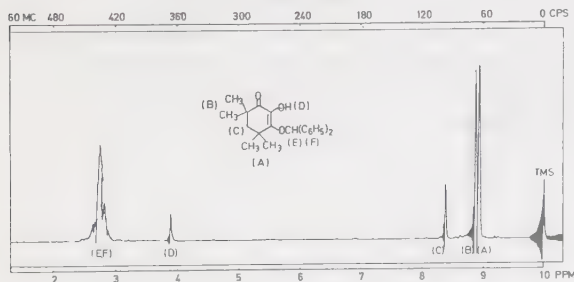
Neben den spektroskopischen Befunden spricht die beständige blaugrüne Farbreaktion, die mit Eisen-III-chlorid erhalten wird, für die Struktur (18). Gegenüber Jod verhält sich (18) nicht als Reduktionsmittel, die reduktiven Eigenschaften von (11) sind er-

wartungsgemäß verlorengegangen. Im wenig charakteristischen IR-Spektrum dieser Verbindung treten neben der OH-Valenzschwingung bei $\nu = 3450 \text{ cm}^{-1}$ CH-Valenzschwingungen des aromatischen Systems bei $3010 - 3020 \text{ cm}^{-1}$ und der aliphatischen C-H-Gruppen bei $\nu = 2900 - 2950 \text{ cm}^{-1}$ auf. Drei Absorptionen bei 1720 , 1660 und 1612 cm^{-1} sind der Ringcarbonylgruppe, der C=C-Bindung und den Phenylresten zuzuordnen. Bei der sauren Hydrolyse von (18) wird das Redukton (11) praktisch in 100 % Ausbeute erhalten.

Das Kernresonanzspektrum zeigt, ähnlich wie beim 3-Methyläther (15), wieder zwei Signale für die vier Methylgruppen bei $\tau = 8,87 \text{ ppm}$ und $\tau = 8,93 \text{ ppm}$; die geringfügige Verschiebung nach höherem Feld muß auf die größere Abschirmung durch die Diphenylmethylgruppe im Vergleich zur Methoxygruppe zurückgeführt werden, ebenso wie die Verschiebung der Methylenprotonen bis auf $\tau = 8,38 \text{ ppm}$. Das Signal für das enolische Proton liegt bei $\tau = 3,88 \text{ ppm}$ und zeigt mit D_2O einen H-D-Austausch. Im Bereich von $\tau = 2,5 - 2,9 \text{ ppm}$ liegen die aromatischen Protonen und das C-H-Proton der Diphenylmethylgruppe.

NMR-Spektrum von (18):

(Jeol C-60H, Konz. 82 mg / 0,4 ml CDCl_3)



Chemische Verschiebungen der Protonenresonanz-
signale von (18) :

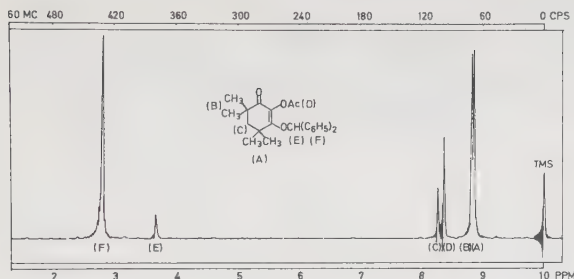
$$\begin{array}{ll} \tau_A = 8,93 \text{ ppm (S)} & \tau_D = 3,88 \text{ ppm (S)} \\ \tau_B = 8,87 \text{ ppm (S)} & \tau_{E,F} = 2,5-2,9 \text{ ppm (Multiplett)} \\ \tau_C = 8,38 \text{ ppm (S)} & \end{array}$$

Für das Acetat (19), dessen saure Hydrolyse wieder zum Reduktion (11) führt, während die alkalische den Äther (18) liefert, sprechen die folgenden Befunde. Neben dem Ausbleiben der Eisen-III-chloridreaktion wird im IR-Spektrum eine der Acetatcarbonylgruppe zuzuordnende Absorption bei 1765 cm^{-1} gefunden. Zwei Absorptionen bei $\nu = 1670 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1620 \text{ cm}^{-1}$ (breit) sollten dem α,β -ungesättigten Carbonylsystem des Ringes zugehören, Die C=C-Absorption der Phenylreste sollte die Verbreiterung der Bande bei 1620 cm^{-1} verursachen.

Wie gesagt, tritt im Kernresonanzspektrum des Acetats (19) das Signal der Acetatgruppe nicht wie üblich bei ungefähr $\tau = 8 \text{ ppm}$, sondern bei $\tau = 8,37 \text{ ppm}$ auf. Das Proton der Diphenylmethylgruppe, das im Äther (18) mit den Phenylprotonen in einem Multiplett vermutet wurde, liegt beim Acetat (19) getrennt von dieser Signalgruppe der aromatischen Protonen bei $\tau = 3,15 \text{ ppm}$, während die Phenylprotonen ein Multiplett bei $2,7 - 2,9 \text{ ppm}$ verursachen. Daß das Signal bei $\tau = 3,15 \text{ ppm}$ keinem enolischen Proton zugehört, zeigt sich beim Schütteln der Probe mit D_2O ; ein H-D-Austausch konnte hierbei nicht beobachtet werden.

NMR-Spektrum von (19):

(Jeol C-60H, Konz. 90 mg / 0,4 ml CDCl_3)



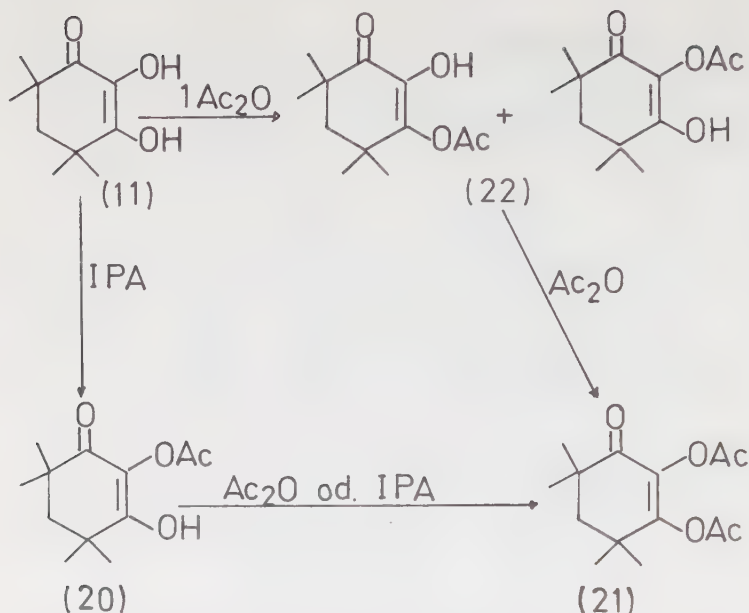
Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale von (19):

$$\begin{aligned} \tau_A &= 8,86 \text{ ppm (S)} & \tau_D &= 8,26 \text{ ppm (S)} \\ \tau_B &= 8,83 \text{ ppm (S)} & \tau_E &= 3,15 \text{ ppm (S)} \\ \tau_C &= 8,37 \text{ ppm (S)} & \tau_F &= 2,7-2,9 \text{ ppm (M)} \end{aligned}$$

IV. Enolacetate und Enolacetatäther des Reduktors (11)

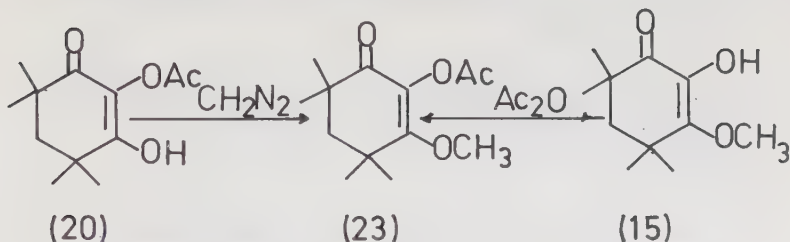
1) Synthese und Hydrolyseverhalten:

Die α -Carbonylendiolgruppierung ist in der Lage, mit einem Mol Acetanhydrid in Pyridin zum Monoacetatgemisch (22) bzw. durch einen Überschuß an Acetanhydrid zum Diacetat (21) zu reagieren. Bei Verwendung von Isopropylidenacetat als Acylierungsmittel wird hingegen das Monoacetat (20), sowie bei einem Überschuß an Acylierungsmittel das Diacetat (21) erhalten. Isopropylidenacetat wurde vielfach als Acylierungsmittel z. B. bei enolisierbaren Aldehyden und Ketonen ^{112,113}) bzw. zur Überführung von Steroiden ^{114,115}) in die entsprechenden Enolacetate mit gutem Erfolg verwendet.

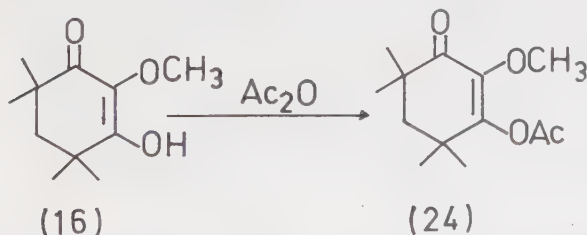


Während im Diacetat (21) die Stellung der Acetoxygruppen eindeutig durch die α -Carbonylendiolgruppierung festgelegt wird und zudem mit Hilfe des Kernresonanzspektrums bestätigt werden konnte, sind bei der Monoacetatverbindung zwei Isomere möglich, und zwar die 2-Acetoxy- bzw. die 3-Acetoxyverbindung. Mit Acetanhydrid wird ein Gemisch (22) aus beiden im Verhältnis 1 : 1 erhalten, das durch überschüssiges Acetanhydrid oder mit Isopropylidenacetat zum Diacetat (21) umgesetzt werden kann. Einen ersten Hinweis für die Struktur von (20) erhielten wir durch das Ausbleiben der Eisen-III-chloridreaktion. Es hat sich jedoch beim Monoacetatgemisch (22) gezeigt, daß, obwohl dieses zu etwa 50 % aus der 3-Acetoxyverbindung besteht, ebenfalls keine Farbreaktion mit Eisen-III-chlorid beobachtet werden konnte. Um die Stellung der Acetatgruppe im Monoacetat (20) zu sichern, wurde folgendermaßen verfahren: (20) sollte mit Diazomethan

zum gleichen Äther (23) reagieren, wie die 3-Methoxyverbindung (15) mit Acetanhydrid.



Die erhaltenen Reaktionsprodukte erwiesen sich als identisch; dies konnte auch beim Vergleich der spektroskopischen Befunde bestätigt werden. Es lag nun nahe, durch Vertauschen der Substituenten in (23) auch den isomeren Äther (24) darzustellen, um so durch die spektroskopischen Befunde (chem. Verschiebung der Acetatprotonen) eine genaue Zuordnung der Acetylresonanzsignale im Diacetat (21) zu ermöglichen. Bei der Umsetzung des 2-Methoxyäthers (16) mit Acetanhydrid konnte das Acetat (24) erhalten werden.



Die Acetate (20), (21) und (22) lassen sich sowohl im alkalischen wie saurem Milieu praktisch quantitativ wieder in das Redukton (11) überführen, die Acetate (23) bzw. (24) hingegen liefern bei der alkalischen Hydrolyse die Äther (15) bzw. (16). Abschließend sei noch erwähnt, daß für die Acetatgruppe im Monoacetat des Hydroxydimedons ⁹⁶⁾ die

2-Stellung angenommen wird, im Gegensatz zum Monoacetat des Dihydropyrogallols ¹⁷⁾, bei welchem diese Frage offenblieb.

2) Zusammenfassung der spektroskopischen Ergebnisse der Verbindungen (20), (21), (22), (23) und (24)

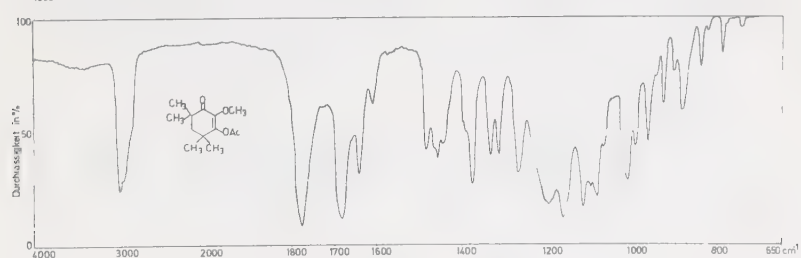
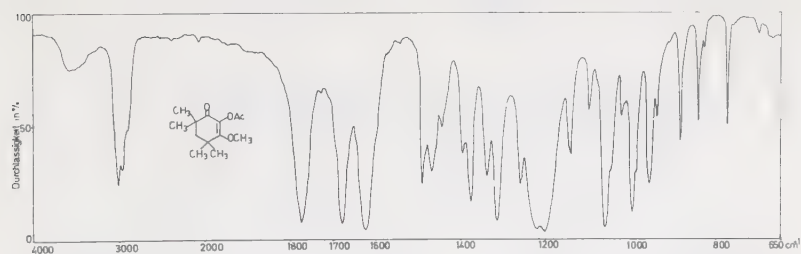
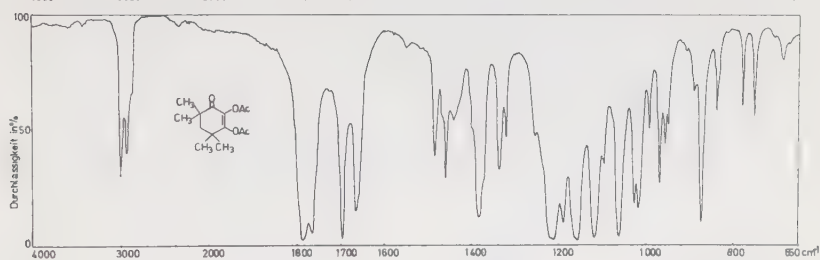
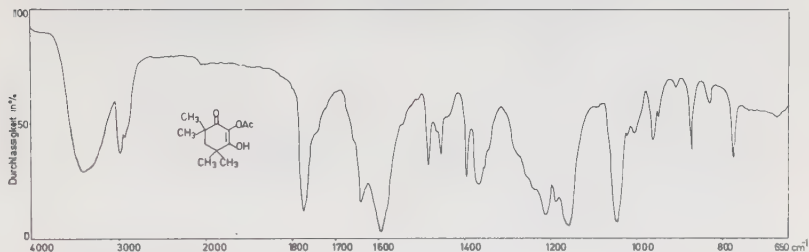
Für das Monoacetat (20) und die beiden Äther (23) und (24) werden jeweils sehr hohe, für Enolacetate ⁶⁰⁻⁶⁷⁾ charakteristische Carbonylabsorptionen bei $\nu = 1773 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1770 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1776 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet; im Diacetat (21) treten zwei Carbonylabsorptionen für die beiden Acetylgruppen bei $\nu = 1785 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1760 \text{ cm}^{-1}$ auf. Das Fehlen einer OH-Valenzschwingung bei (21), (23) und (24) entspricht den Erwartungen, dagegen tritt im Spektrum des Monoacetats (20) eine starke, auf intermolekulare Wasserstoffbrücken zurückzuführende OH-Frequenz bei $\nu = 3350 \text{ cm}^{-1}$ auf. Das Monoacetat (20) verhält sich, wie aus dem IR-Spektrum zu entnehmen ist analog der 2-Methoxyverbindung (16). Eine durch teilweise Dissoziation bedingte Verschiebung der Ringcarbonylfrequenz ist hierbei deutlich erkennbar. Bei $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ tritt eine starke, dem resonanzstabilisierten Anion (A) zuzuordnende Bande auf, während der Anteil der undissoziierten Form bei $\nu_{\text{CO}} = 1638 \text{ cm}^{-1}$ (Schultern bei 1655 cm^{-1} und 1612 cm^{-1}) absorbiert.

Die Ringcarbonylgruppe im Diacetat (21) und den beiden Äthern (23) und (24) liegt jeweils relativ hoch bei $\nu = 1693 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1674 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1680 \text{ cm}^{-1}$, während die C=C-Absorption nach längeren Wellen verschoben ist und bei $\nu = 1662 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1620 \text{ cm}^{-1}$ für (21) und (24) zu liegen kommt.

Beim Äther (23) hingegen zeigt sich wieder eine Verdopplung der C=C-Absorption bei $\nu = 1639 \text{ cm}^{-1}$ und

$\nu = 1608 \text{ cm}^{-1}$, wie sie schon im Fall des Bromenoläthers (13) und des Bromenolacetats (14) beobachtet werden konnte.

a) IR-Spektren von (20), (21), (23) und (24):



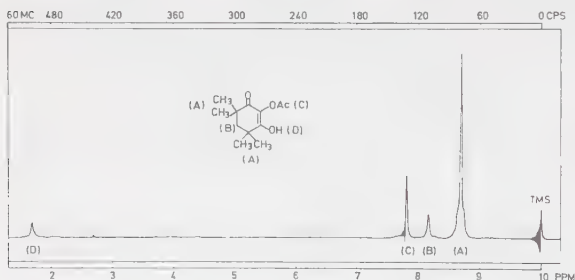
b) Die NMR-Spektren der Verbindungen (20), (21), (22), (23) und (24)

Das Spektrum von (20) entspricht dem der 2-Methoxyverbindung (16), nur daß anstelle des Methoxygruppensignals ein der Acetylgruppe entsprechendes bei $\tau = 7,80$ ppm auftritt.

H. O. HOUSE ¹⁰⁸⁾ und C. M. CIMRUSTI ¹⁰⁹⁾ geben für 5- bzw. 6-Ringenolacetate ähnliche Werte an; nicht wesentlich verschieden von diesen ist die Lage bei offenkettigen Enolacetaten ¹¹⁰⁾. Wie die 2-Methoxyverbindung zeigt das Monoacetat (20) ebenfalls nur ein Signal für die Methylgruppen.

NMR-Spektrum des Monoacetats (20):

(Jeol C-60H, Konz. 83 mg / 0,4 ml CDCl₃)



Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale von (20):

$$\tau_A = 8,70 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_C = 7,80 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_B = 8,16 \text{ ppm (S)}$$

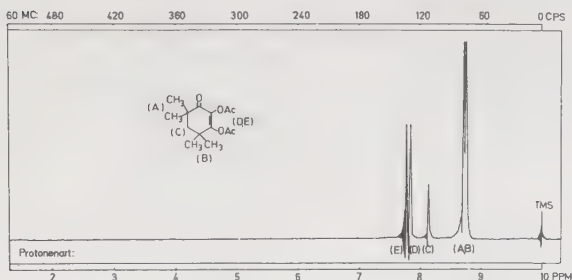
$$\tau_D = 1,68 \text{ ppm (S)}$$

Das Diacetat zeigt neben den zwei unterschiedlichen Methylprotonensignalen für die vier Ringmethylgruppen und dem Singulett für die Ringmethylenprotonen

zwei für die Endioldiacetatgruppen charakteristische Signale bei $\tau = 7,78$ ppm und $\tau = 7,84$ ppm.

NMR-Spektrum des Diacetats (21):

(Jeol C-60H, Konz. 86 mg / 0,4 ml CDCl_3)



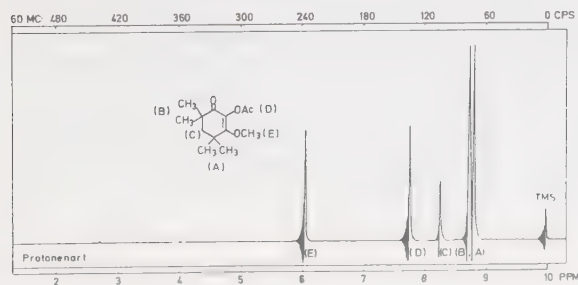
Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale des Diacetats (21):

$$\begin{aligned} \tau_A &= 8,75 \text{ ppm (S)} & \tau_D &= 7,84 \text{ ppm (S)} \\ \tau_B &= 8,73 \text{ ppm (S)} & \tau_E &= 7,78 \text{ ppm (S)} \\ \tau_C &= 8,14 \text{ ppm (S)} \end{aligned}$$

Die Methoxygruppensignale in den beiden isomeren Acetatäthern (23) und (24) zeigen ähnliche chemische Verschiebungen, wie sie bei den Monoäthern (15) und (16) beobachtet werden konnten.

NMR-Spektrum von (23):

(Jeol C-60H, Konz. 92 mg / 0,4 ml CDCl_3)

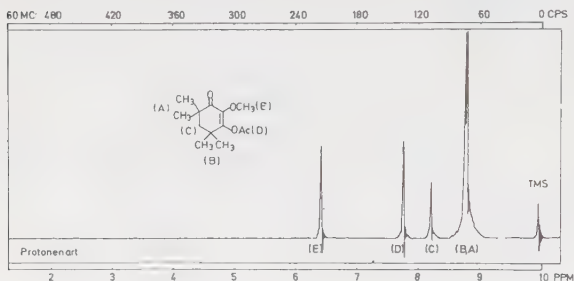


Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale von (23):

$$\begin{array}{ll} \tau_A = 8,85 \text{ ppm (S)} & \tau_D = 7,78 \text{ ppm (S)} \\ \tau_B = 8,77 \text{ ppm (S)} & \tau_E = 6,08 \text{ ppm (S)} \\ \tau_C = 8,28 \text{ ppm (S)} & \end{array}$$

NMR-Spektrum von (24):

(Jeol C-60H, Konz. 101 mg / 0,4 ml CDCl₃)

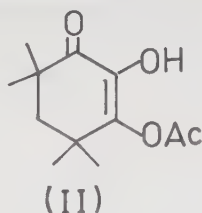
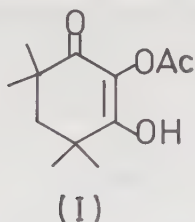


Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale von (24):

$$\begin{array}{ll} \tau_A = 8,84 \text{ ppm (S)} & \tau_D = 7,82 \text{ ppm (S)} \\ \tau_B = 8,80 \text{ ppm (S)} & \tau_E = 6,46 \text{ ppm (S)} \\ \tau_C = 8,25 \text{ ppm (S)} & \end{array}$$

Das Monoacetatgemisch (22) hingegen, dessen Zusammensetzung (1 : 1) leicht aus dem Kernresonanzspektrum aufgrund der Signalflächen der beiden Acetylgruppen zu entnehmen ist, zeigt neben drei Methylgruppensignalen bei ca. $\tau = 8,75$, $\tau = 8,70$ und $\tau = 8,82$ ppm, ein Singulett für die Methylengruppe bei $\tau = 8,24$ ppm, zwei Signale für die Acetylgruppen bei $\tau = 7,77$ und $\tau = 7,87$ ppm und zwei für das enolische bzw. acide Proton bei $\tau = 3,68$ ppm bzw.

$\tau = 2,1 - 2,3$ ppm (breit). Da das Monoacetatgemisch einen relativ scharfen Schmelzpunkt von $124,5^\circ \text{C} - 127^\circ \text{C}$ zeigt, wird angenommen, daß die beiden Formen (I) und (II) als 1 : 1 Addukt im Kristallgitter vorliegen.

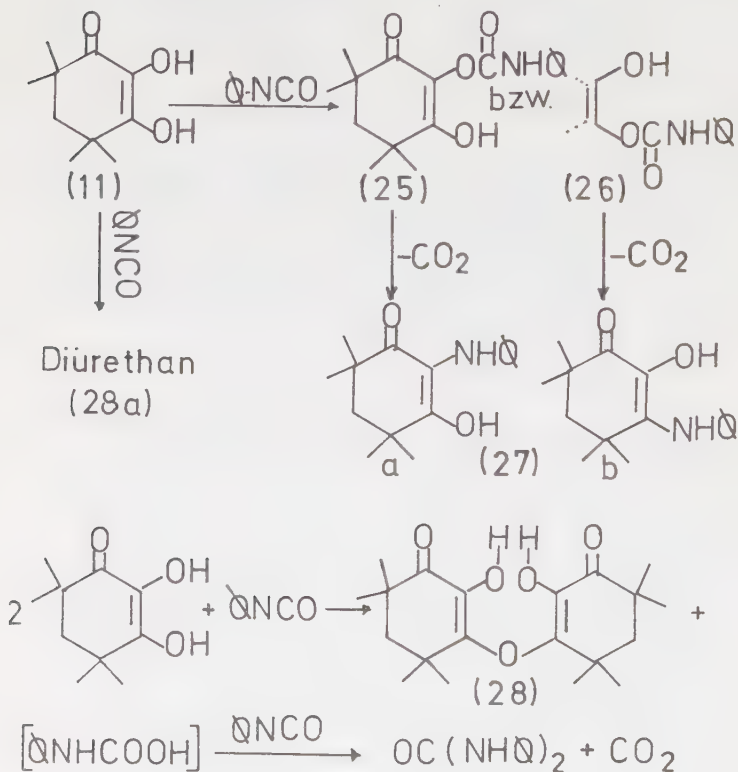


Der Versuch, das Acetatgemisch (22) in seine Komponenten zu zerlegen, war nur zum Teil gelungen, da wohl das 2-Acetoxyderivat, nicht aber die als Anhydrid einer vinylogenen Säure mit Essigsäure aufzufassende 3-Acetoxyverbindung isoliert werden konnte. Offenbar ist letztere als Anhydrid weniger stabil und bei den Trennversuchen hydrolysiert worden.

V. Die Umsetzung des Reduktions (11) mit Phenylisocyanat

Werden Alkohole oder Phenole mit Isocyanaten zur Reaktion gebracht, so entstehen die entsprechenden Carbamidsäureester (Urethane) ¹¹⁶); Carbonsäuren hingegen reagieren mit Isocyanaten zu den gemischten Anhydriden aus Carbonsäure und Carbamidsäure ¹¹⁶⁻¹¹⁸). Diese vermögen unter Abspaltung von Kohlendioxyd in die Säureamide überzugehen. Schließlich können Carbonsäuren mit Isocyanaten auch zu den Carbonsäureanhydriden, N,N'-disubstituierten Harnstoffen und Kohlendioxyd reagieren ¹¹⁹); das Isocyanat wirkt hierbei praktisch nur als wasserbindendes Mittel.

Es sei hier noch erwähnt, daß Ascorbinsäure mit 4 Mol Phenylisocyanat zu einem Produkt der Bruttozusammensetzung $C_{34}H_{28}N_4O_{10}$ zu reagieren vermag, dessen Struktur als Tetraurethan aufzufassen ist ⁷¹⁾. Übertragen wir diese Reaktionsmöglichkeit auf unser System (11), so sind aufgrund der unterschiedlichen Hydroxylgruppen (eine acide und eine phenolische) die nachstehenden Reaktionsfolgen zu diskutieren:



1) Das Monourethan (25)

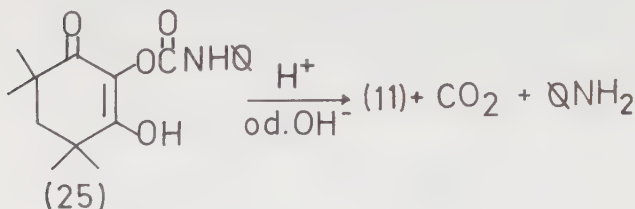
Bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen Redukton (11) und Phenylisocyanat in trockenem Benzol bei Raumtemperatur wird selbst nach Stunden keinerlei Reaktion festgestellt. Das Reaktionsgemisch bleibt unverändert, so daß alle Nachweisreaktionen auf Reduktone positiv ausfallen.

Um die beiden Komponenten zur Reaktion zu bringen, wurde die Umsetzung bei erhöhter Temperatur vorgenommen. Nach zweistündigem Erhitzen der Mischung unter Rückfluß beginnt allmählich eine farblose Kristallmasse auszufallen, die nach dem Abfiltrieren aus n-Hexan/Essigester farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 172 - 173° C liefert und keinerlei Reduktionsvermögen, noch eine Farbreaktion mit Eisen-III-chlorid zeigt.

Durch das Ausbleiben der Eisen-III-chloridreaktion kommt die Bildung der Produkte (26), (27) und (28) weniger in Betracht, da diese ja als enolisierte α -Diketone eine positive Farbreaktion zeigen sollten. Es muß hier erwähnt werden, daß wohl geringe Mengen N,N'-Diphenylharnstoff isoliert werden konnten, nicht aber die entsprechende Verbindung (28). Offenbar sind Feuchtigkeitsspuren im eingesetzten Redukton (11) für die Bildung von Diphenylharnstoff als Nebenprodukt verantwortlich zu machen. Als letzte Möglichkeit verbleibt somit die erste Reaktion, wenn das Phenylisocyanat mit dem Redukton nicht vollkommen unerwartet in Reaktion getreten ist. Um erste Anhaltspunkte für die mögliche Struktur (25) zu erhalten, wurde neben den spektroskopischen Methoden zuerst das Hydrolyseverhalten des isolierten Produkts untersucht.

a) Die Hydrolyse von (25)

Als Urethan sollte (25) bei der Hydrolyse Reduktion (11), Kohlendioxyd und Anilin liefern ¹²⁰).



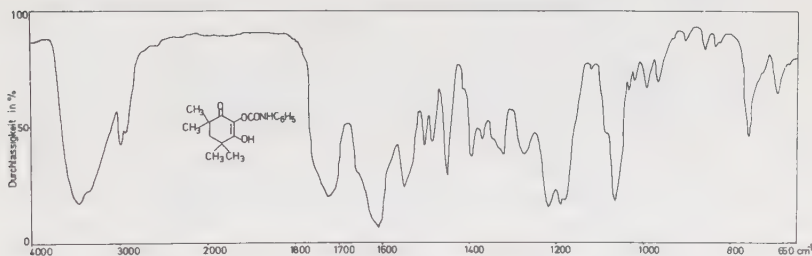
Die saure wie alkalische Hydrolyse von (25) bestätigt die Erwartungen. Das Redukton (11), sowie Anilin konnten im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden, während der Nachweis von Kohlendioxyd unversucht blieb. Als vinyloge Säure ließ sich (25) mit n/10 Natronlauge als einbasische Säure titrieren; einen weiteren Anhaltspunkt für die Struktur (25) erbrachte die Verbrennungsanalyse.

b) Spektroskopische Untersuchung zur Strukturaufklärung von (25)

Im IR-Spektrum von (25) tritt eine relativ breite OH-Valenzschwingung bei ca. 3450 cm⁻¹ neben der N-H-Absorption bei 3340 cm⁻¹ auf. Zudem wird eine starke Carbonylabsorption bei 1723 cm⁻¹ festgestellt, die ihrer Lage nach der Urethancarbonylgruppe zuzuordnen ist ^{121,122}). Für das α,β-ungesättigte Ketonsystem des Ringes werden die gleichen Verhältnisse wie beim 2-Methoxyäther (16) gefunden. Die starke Absorption bei 1608 cm⁻¹ mit einer Schulter bei 1653 cm⁻¹ muß dem mesomeriestabilisierten Anion von (25) zugeschrieben werden, da durch die acide 3-Hydroxygruppe, ähnlich wie bei der 2-Methoxyverbindung, wenigstens eine teilweise Dissoziation ermöglicht wird.

Die Absorption des Phenylrestes wird ebenfalls unter dieser breiten Bande vermutet. Bei $\nu = 1548 \text{ cm}^{-1}$ liegt die sogenannte "Amid-II-Bande" ⁵⁵⁾, die durch eine gekoppelte Schwingung zwischen der NH-Deformationsschwingung und der CO-Valenzschwingung zustande kommt. Sie tritt bei sekundären Amiden und ähnlich gebauten Verbindungen als sehr charakteristische Bande auf ¹²³⁾. Für Urethane wird sie bei etwa der gleichen Wellenlänge, wie für die meisten anderen NH-Verbindungen ($1515 - 1570 \text{ cm}^{-1}$) erwartet.

IR-Spektrum von (25):
(Leitz, KBr-Pressling)

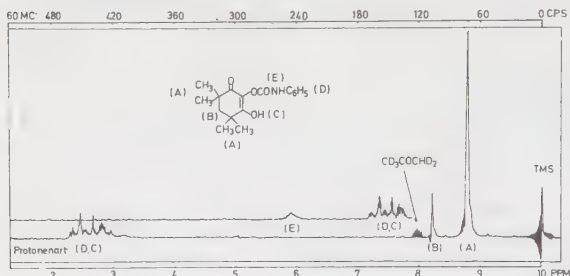


Das Kernresonanzspektrum von (25) zeigt, wie der 2-Methyläther (16), ebenfalls nur ein Methylprotonensignal bei $\tau = 8,80 \text{ ppm}$; der schnelle Protonenaustausch, wie er für (16) und für das Monoacetat (20) angenommen wurde, kann offensichtlich auch auf das Urethan (25) übertragen werden, das Auftreten von nur einem Methylprotonensignal wird somit plausibel. Das den beiden Methylenprotonen entsprechende Signal bei $\tau = 8,21 \text{ ppm}$ liegt, wie in allen bisher untersuchten Verbindungen, etwa in gleicher Position. Die fünf Phenylprotonen und das enolische Proton liegen zwischen $\tau = 2,3$ und $\tau = 3,2 \text{ ppm}$ in einem Multipllett, dessen Integration genau 6 Protonen ent-

spricht, während das N-H-Proton ein Singulett bei $\tau = 1,01$ ppm zeigt. Es ist anzunehmen, daß das enolische Proton an der oberen Grenze des Multipletts der Phenylprotonen liegt, eine eindeutige Aussage und Zuordnung ist jedoch nicht zu treffen.

NMR-Spektrum von (25):

(Jeol C-60H, Konz. 95 mg / 0,4 ml CD_3COCD_3)



Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale von (25):

$$\tau_A = 8,80 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_{C,D} = 2,3-3,3 \text{ ppm (Multip.)}$$

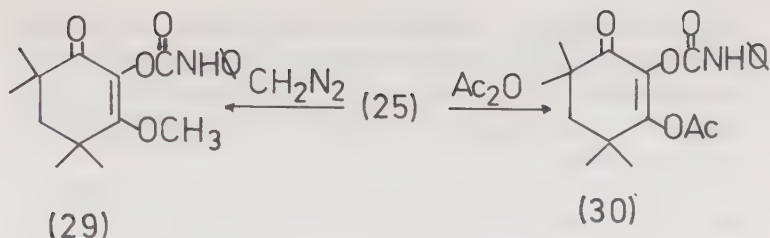
$$\tau_B = 8,21 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_E = 1,01 \text{ ppm (S)}$$

Das Quintett bei $\tau = 7,98$ ppm wird durch die Verunreinigung des Lösungsmittels (D_6 -Aceton) mit $\text{CD}_2\text{HCOCD}_3$ hervorgerufen.

2) Umsetzung des Urethans (25) mit Diazomethan bzw. Acetanhydrid

Analog der 2-Methoxy- bzw. 2-Acetoxyverbindung sollte das Urethan mit Diazomethan bzw. Acetanhydrid zum Äther (29) bzw. zum Acetat (30) umgesetzt werden können:



Aufgrund der großen Acidität der 3-Hydroxygruppe im Urethan sollte die Verätherung mit Diazomethan leicht und ohne Katalysator ablaufen. In Methanol läßt sich (25) auch tatsächlich sehr gut mit Diazomethan in Äther (29) überführen; nur ein geringer Überschuß an Diazomethan, erkenntlich an der schwachen Gelbfärbung der Reaktionsmischung, ist hierbei erforderlich, um die Verätherung quantitativ durchzuführen. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein fast farbloses Öl, das mit n-Hexan angerieben zu einer farblosen Kristallmasse erstarrt. Die Umkristallisation erfolgt mit n-Hexan/Essigester, wobei farblose Kristalle vom Smp. 139,5 - 140,4° C erhalten werden. Die saure Hydrolyse des so erhaltenen Äthers liefert praktisch das Redukton (11) in quantitativer Ausbeute, während im alkalischen Medium die 3-Methoxyverbindung (15) erhalten wird. Dieser Befund steht im Einklang mit der Erfahrung, die wir bei der Hydrolyse der 2-Acetoxy-3-methoxyverbindung gemacht haben.

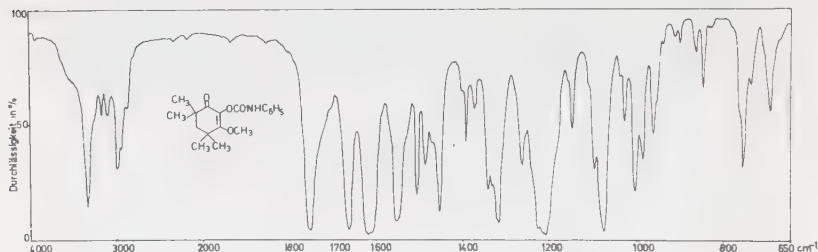
Das IR-Spektrum des Äthers (29) zeigt eine scharfe NH-Valenzschwingung bei 3340 cm^{-1} , die im Gegensatz zur entsprechenden Absorption im Urethan (25) nicht mehr von einer OH-Valenzschwingung verdeckt wird. Durch das Fehlen dieser Absorption treten die CH-aromat.-Valenzschwingungen deutlich im Spektrum hervor. Die Urethancarbonylfrequenz, die im Äther (29) nicht mehr durch eine mögliche Wasserstoffbrücke

der Hydroxylgruppe gestört ist, verschiebt sich so etwas nach höheren Frequenzen ($\nu = 1750 \text{ cm}^{-1}$), während die Ringcarbonylfrequenz und die der C=C-Bindung wieder deutlich als zwei Banden bei $\nu = 1658$ und $\nu = 1620 \text{ cm}^{-1}$ auftreten.

Mit der C=C-Absorption des Ringes fällt die des Phenylrestes zusammen, so daß die Bande relativ breit erscheint. Die für sekundäre Amide und ähnliche Verbindungen sehr charakteristische "Amid-II-Bande", die auch beim Urethan (25) gefunden wurde, liegt bei $\nu = 1548 \text{ cm}^{-1}$.

IR-Spektrum des Äthers (29):

(Leitz, KBr-Pressling)

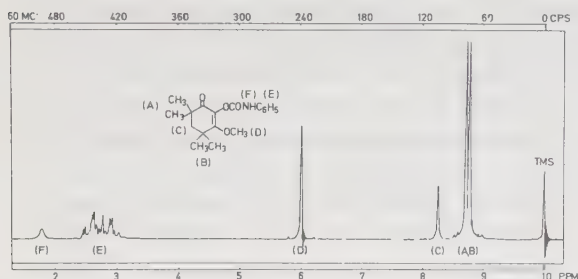


Im Kernresonanzspektrum des Äthers (29) treten die vier Methylgruppen als zwei Signale auf (ähnlich wie beim Diäther und den beiden isomeren Verbindungen (23) und (24)), während die Methylenprotonen in etwa die gleiche chemische Verschiebung zeigen, wie sie bei den bisher untersuchten Verbindungen gefunden wurde. Bei einem Vergleich der chemischen Verschiebung des Methoxygruppensignals ($\tau = 6,01 \text{ ppm}$) mit dem der anderen Methoxyverbindungen (15), (16), (17), (23) und (24) wird die Stellung der Methoxygruppe am Ring deutlich. Schließlich sei noch das zu höherem Feld verschobene Signal des NH-Protons erwähnt.

Hierbei muß eine gewisse Abschirmung durch die eingeführte Methoxygruppe in Betracht gezogen werden.

NMR-Spektrum des Athers (29):

(Jeol C-60H, Konz. 94 mg / 0,4 ml CDCl_3)



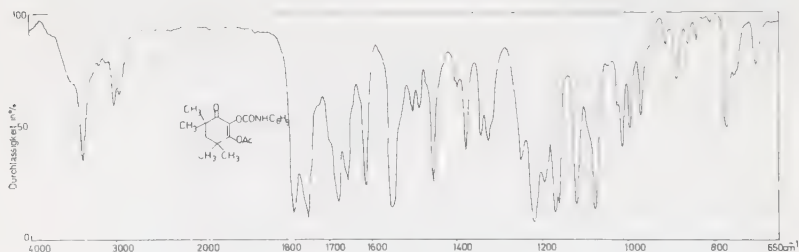
Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale von (29):

$\tau_A = 8,79$ ppm (S)	$\tau_D = 6,01$ ppm (S)
$\tau_B = 8,74$ ppm (S)	$\tau_E = 2,5-3,1$ ppm (M)
$\tau_C = 8,25$ ppm (S)	$\tau_F = 1,80$ ppm (S)

Bei Umsetzung des Urethans (25) mit Acetanhydrid in Pyridin konnte das 3-Acetoxyurethan (30) als farbloses Produkt erhalten werden, das im Gegensatz zum Urethanäther (29) sowohl bei der sauren wie auch bei der alkalischen Hydrolyse das Redukton (11) liefert. Der acide Charakter des Urethans ist verschwunden, das Urethanacetat läßt sich im Gegensatz zum Urethan nicht mehr mit n/10 Natronlauge titrieren. Daß es sich bei (30) tatsächlich um ein Enolacetat handelt, zeigt das IR-Spektrum mit der für Enolacetate charakteristischen, sehr hoch liegenden Carbonylfrequenz bei $\nu = 1776 \text{ cm}^{-1}$ (60-67). Ähnlich hohe Carbonylfrequenzen wurden schon beim Bromenolacetat

(14), Monoacetat (20), Diacetat (21) und bei den Verbindungen (23) und (24) festgestellt. Weitere, die Struktur stützende Absorptionen im IR-Spektrum von (30) liegen für die NH-Valenzschwingung bei $\nu = 3352 \text{ cm}^{-1}$, für die Urethancarbonylgruppe bei $\nu = 1742 \text{ cm}^{-1}$ und für das α, β -ungesättigte Keton-system im Ring bei $\nu = 1668 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1647 \text{ cm}^{-1}$. Wie bei (29) kann auch beim Acetat (30) eine Amid-II-Bande bei $\nu = 1548 \text{ cm}^{-1}$ festgestellt werden. Die C=C-Absorption des aromatischen Systems wird durch die Verschiebung der Absorption des α, β -ungesättigten Ketonsystems nach höheren Frequenzen "freigelegt" und tritt somit als scharfe Bande bei $\nu = 1604 \text{ cm}^{-1}$ auf.

IR-Spektrum von (30):
(Leitz, KBr-Pressling)



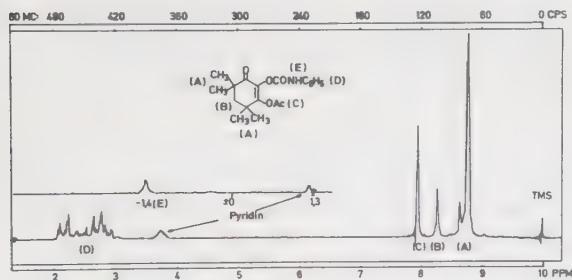
Im Kernresonanzspektrum des Urethanacetats (30) liegt das Signal der Acetylgruppe bei $\tau = 7,95 \text{ ppm}$, es entspricht somit in seiner Lage der chemischen Verschiebung der Acetatprotonen von (20), (21), (23) und (24). Für die Methylgruppen wird hingegen eine nicht erklärbare Aufspaltung in zwei Signale bei 8,77 und 8,79 ppm und ein einer Methylgruppe entsprechendes Signal bei 8,65 ppm gefunden. Es handelt sich hierbei sicher nicht um einen Verunreinigungseffekt, da eine analysenreine Probe vermessen wurde.

Für das NH-Proton wird ein nach tieferem Feld verschobenes Signal bei $\tau = -1,3$ ppm gefunden. Im Vergleich zum entsprechenden Signal beim Urethan (25) ($\tau = 1,01$ ppm) und beim Äther (29) ($\tau = 1,80$ ppm) tritt beim Acetat (30) eine Verschiebung um ca. 2 ppm nach tieferem Feld auf. Die Abschirmung des NH-Protons ist somit im Acetat (30) sehr viel geringer als beim Urethan (25) und beim Äther (29). Wasserstoffbrücken zwischen der Carbonylgruppe des Acetatrestes und der NH-Gruppierung können für diese starke Verschiebung verantwortlich gemacht werden, ein exakter Beweis hierfür kann jedoch nicht erbracht werden.

Mit D₂O zeigt das Signal des NH-Protons einen H-D-Austausch.

NMR-Spektrum von (30):

(Jeol C-60H, Konz. 78 mg / 0,4 ml D₅-Pyridin)

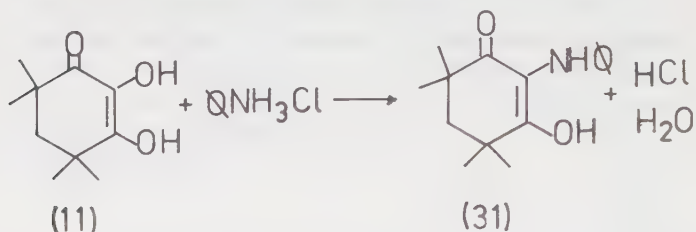


Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale:

$\tau_A = 8,79$ ppm (S)	$\tau_E = 7,95$ ppm (S)
$\tau_B = 8,77$ ppm (S)	$\tau_F = 2,1-2,9$ ppm (M)
$\tau_C = 8,65$ ppm (S)	$\tau_G = -1,3$ ppm (S)
$\tau_D = 8,28$ ppm (S)	

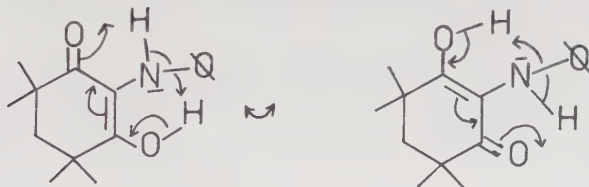
VI. Darstellung des Monoanils (31)

Abschließend sei noch kurz die Umsetzung des Reduktons (11) mit Anilinhydrochlorid zum Anil (31) angeführt. Während bei der Reaktion von Hydroxydimedon ⁹⁶⁾ bzw. Dihydropyrogallol ⁹²⁾ mit Anilinhydrochlorid ein Monoanil erhalten wird, das die Anilinogruppe in 3-Stellung trägt, liefert das Redukton (11) beim Erhitzen mit Anilinhydrochlorid das 2-Anilinoderivat (31).



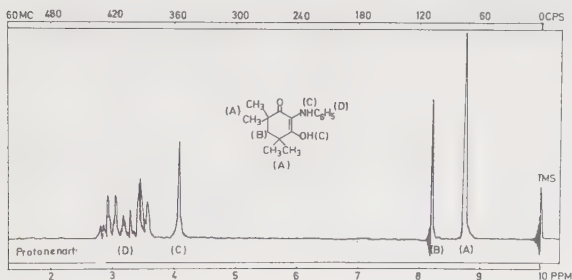
Das Monoanil (31) reduziert Jod, ähnlich wie die Monoanile des Hydroxydimedons bzw. des Dihydropyrogallols, zeigt aber mit Eisen-III-chlorid keine blaue Farbreaktion, sondern nur eine relativ schnell verblassende rotbraune Färbung. Neben der geringen Löslichkeit des Anils (31) in unpolaren Lösungsmitteln war dies der erste Hinweis für die angegebene Struktur (31). Eine exakte Strukturbestimmung von (31) sollte mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie leicht erbracht werden können. Ähnlich der 2-Methoxy- und 2-Acetoxyverbindung zeigt (31) tatsächlich nur ein Methylprotonensignal bei $\tau = 8,86$ ppm, ein Methylenprotonensignal bei $\tau = 8,25$ ppm und ein Multiplett für die aromatischen Protonen zwischen $\tau = 2,7 - 3,0$ ppm. Für das enolische Proton und das NH-Proton wird ein gemeinsames, zwei Protonen entsprechendes Signal bei $\tau = 4,11$ ppm festgestellt. Durch HD-Austausch verschwindet dieses Signal vollkommen, das Hydroxylproton, sowie das NH-Proton tauschen somit gegen Deuterium aus.

Für (31) lassen sich somit formal folgende resonanz-stabilisierte Strukturen aufstellen:



NMR-Spektrum des Monoanils (31):

(Jeol C-60H, Konz. 83 mg / 0,4 ml CDCl₃)



Chemische Verschiebungen der Protonenresonanz-signale von (31):

$$\begin{array}{ll} \tau_A = 8,86 \text{ ppm (S)} & \tau_{C,D} = 4,11 \text{ ppm (S)} \\ \tau_B = 8,25 \text{ ppm (S)} & \tau_E = 2,7-3,0 \text{ ppm (M)} \end{array}$$

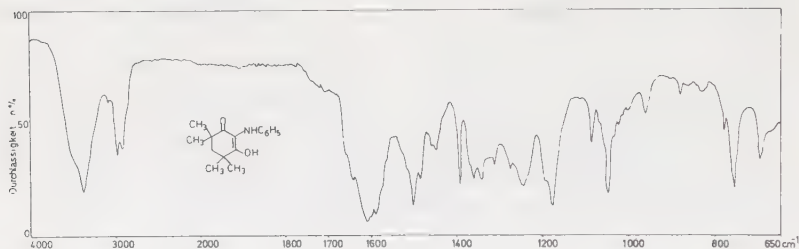
Das IR-Spektrum von (31) zeigt bei ungefähr 3460 cm^{-1} eine als Schulter angedeutete OH-Absorption und für die NH-Gruppe eine bei 3375 cm^{-1} liegende scharfe Bande. Ferner ist im Bereich um 1600 cm^{-1} das IR-Spektrum mit dem der 2-Methoxyverbindung (16) bzw. der 2-Acetoxyverbindung vergleichbar. In allen Fällen kann eine Dissoziation der aciden 3-Hydroxygrup-

pe in KBr angenommen werden; das α,β -ungesättigte Keton-system kann dadurch mit der vorhandenen negativen Ladung am Sauerstoff in Resonanz treten und trägt so zur Aufhebung der normalen Carbonyl- bzw. C=C-Frequenz bei. Wie beim Äther (16) und beim Acetat (20) zeigt die vinyloge resonanzstabilisierte Carboxylatgruppe bei ungefähr 1580 cm^{-1} eine entsprechende Absorption.

Der undissoziierte Anteil wird durch zwei Schultern bei 1640 cm^{-1} und 1618 cm^{-1} angedeutet, die aromatische C=C-Schwingung liegt bei 1602 cm^{-1} .

IR-Spektrum des Anils (31):

(Leitz, KBr-Pressling)



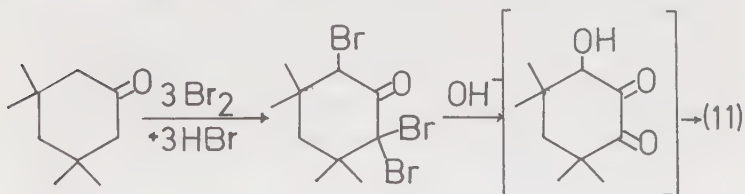
VII. Die Hydrolyse des 2,2,6-Tribrom-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanons (7) zum Redukton (11)

1) Synthese von (11)

Ähnlich dem Bromenol (10), das sich als geeignete Vorstufe für die Synthese des aci-Reduktons (11) vorzüglich erwies, sollte das bei der Umsetzung von Tetramethylcyclohexanon (5) mit überschüssigem Brom in Eisessig isolierbare Tribromderivat (7) ⁴²⁾ ebenfalls als Vorstufe zur Synthese von (11) geeignet sein; die Hydrolyse von (7) sollte direkt zum Redukton führen. Nachdem die saure Hydrolyse mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration bei erhöhter Temperatur, sowie

die bei ähnlichen cyclischen Trihalogenketonen angewandten Methoden ^{3,5,8}) fehlschlügen, wurde das Tribromderivat (7) mit 1n Natronlauge unter Stickstoff gekocht, anschließend abgekühlt und mit 10%iger Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzt. Hierbei konnte durch jodometrische Titration ein Reduktongehalt von ca. 40 - 45 % bestimmt werden; nicht verseifbares Ausgangsprodukt, sowie drei bei der Hydrolyse entstandene Nebenprodukte konnten neben dem Redukton (11) mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie festgestellt werden.

Auf die Isolierung dieser Nebenprodukte, sowie deren Strukturaufklärung wurde verzichtet, es ist jedoch anzunehmen, daß es sich um Folgeprodukte einer Benzilsäureumlagerung handelt.



2) Das Bleireduktonat von (11)

Da das Redukton (11) aus dem bei der alkalischen Hydrolyse anfallenden Substanzgemisch mit den herkömmlichen Methoden nur unter großen Verlusten isoliert werden konnte, wurde versucht, (11) mit Hilfe von Blei-II-acetat als Bleireduktonat zu fällen. Bekanntlich lassen sich aci-Reduktone mit Blei-II- bzw. Kupfer-II-acetat ^{15, 24, 93, 96, 124}) leicht in die schwerlöslichen Reduktonate überführen. Die Freisetzung des entsprechenden Reduktons erfolgt dann beim Bleisalz mit Schwefelsäure, bei den Kupferreduktonaten hingegen besser mit Schwefelwasserstoff in wässriger Suspension.

Zur Isolierung von (11) wurde das Rohprodukt in Methanol/Wasser gelöst und mit einer Lösung von Blei-II-acetat versetzt, wobei das Bleireduktionat als schwerlöslicher farbloser Körper ausfällt.

Mit 2n Schwefelsäure wird das Redukton (11) aus dem Bleisalz in guter Reinheit erhalten. Die Identität des so erhaltenen Produkts mit dem Redukton (11) konnte durch einen Vergleich der spektroskopischen Befunde sowie mit Hilfe eines Mischschmelzpunkts mit anderem Material gezeigt werden. Das IR-Spektrum des Bleireduktionats zeigt, ähnlich dem des Trimethylhomologen des Dihydropyrogallols ¹⁵⁾ im Bereich zwischen 1750 und 1550 cm^{-1} ein typisches Aussehen für derartige Salze, scharfe Absorptionsbanden fehlen im Spektrum. In analysenreiner Form lassen sich die Blei- bzw. Kupferreduktionate von (11) aus der wässrig/methanolischen Lösung von reinem Redukton erhalten, im Fall des Kupferreduktionats muß jedoch darauf geachtet werden, daß ein Überschuß an Kupferacetat vermieden und die Kupferacetatlösung zur Reduktonlösung und nicht umgekehrt zugegeben wird. Im Gegensatz zum Bleireduktionat, das beim längeren Stehen an der Luft stabil bleibt und seine Farbe kaum ändert, verfärbt sich das schmutzig graue Kupferreduktionat unter teilweiser Zersetzung.

Kapitel II

Synthese und Eigenschaften der oxydierten Form des Reduktions (11)

I. Versuche zur Oxydation des aci-Reduktions (11) zum Triketonhydrat (32)

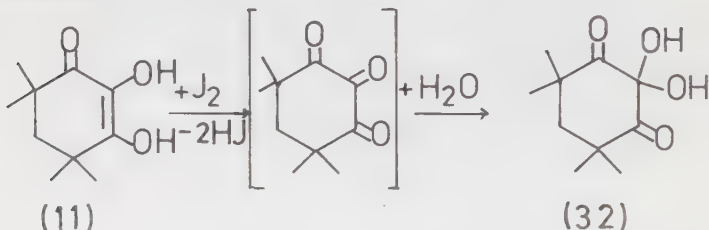
Wie schon in früheren Versuchen ¹⁵⁾ gezeigt werden konnte, läßt sich (11) entgegen den Erwartungen mit Luftsauerstoff bzw. reinem Sauerstoff nicht zum Triketonhydrat (32) oxydieren, ja selbst die mit kupferbronze katalysierten Oxydationsversuche blieben erfolglos. Der Reduktionsgehalt der zu oxydierenden Lösung nimmt wohl nach dem Durchleiten von Sauerstoff während der Dauer von 24 Std. langsam ab (um ca. 5 - 10 %), doch konnten selbst nach mehreren Tagen noch beträchtliche Mengen (ca. 50 %) an Reduktion jodometrisch nachgewiesen werden. Beim Aufarbeiten einer auf diese Weise oxydierten Lösung des Reduktions (11) konnten neben (11) noch geringe Anteile einer orangeroten Verbindung isoliert werden, die als 3,3,5,5-Tetramethyl-cyclopentandion-1,2 (33) identifiziert wurden (Erklärung hierfür s. Kap. Redoxdisproportionierung). Offensichtlich besitzt das Reduktion (11) gegenüber Sauerstoff eine wesentliche größere Stabilität als die Tetramethylreduktinsäure, die mit Luft bzw. Sauerstoff relativ schnell und quantitativ in die oxydierte Form überführbar ist ¹¹⁾. Für weitere Oxydationsversuche boten sich die schwachen Oxydationsmittel, wie Jod und p-Benzochinon an, die mit gutem Erfolg bei der gezielten Oxydation von aci-Reduktionen zu den entsprechenden Dehydroverbindungen eingesetzt wurden ^{15,17,18,96)}. Mit Brom als Oxydationsmittel gelingt z. B. noch die Oxydation des 2,3-Dihydroxy-1-oxo-phenalens (Errera-Reduktion) zum Triketonmonohydrat ⁹⁴⁾, allerdings z. T.

unter Bildung von braunen Zersetzungsprodukten.

Die Ascorbinsäure, die als aci-Reduktion der O-Hetero-
reihe aufzufassen ist, kann ebenfalls mit Jod zur De-
hydroascorbinsäure dehydriert werden ¹²⁵).

1) Oxydation von (11) mit Jod

Die Oxydation von (11) mit Jod in wässrig methanoli-
scher Lösung sollte zum farblosen Triketonhydrat (32)
führen:



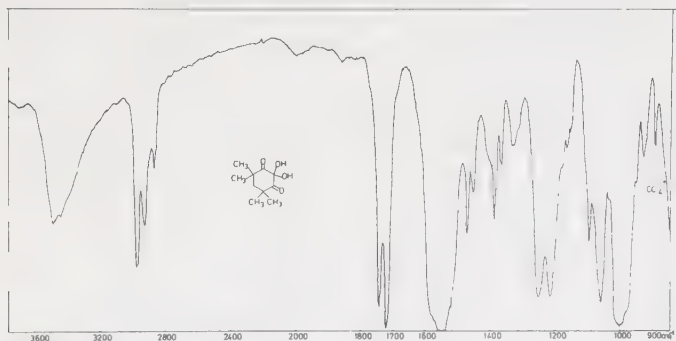
Bei ersten orientierenden Versuchen (11) mit Jod zu
oxydieren, konnte das Triketonhydrat nur in etwa 3%iger
Ausbeute isoliert werden. Beim Aufarbeiten der Reaktions-
mischung wurden zudem orangefarbene Nebenprodukte be-
obachtet, die nicht isoliert wurden. Wie sich später
zeigen sollte, unterlag das bei Raumtemperatur ent-
standene Triketonhydrat zum größten Teil schon einer
Redoxdisproportionierung (s. später). Wegen der gerin-
gen Wärmebeständigkeit der Triketonhydratform wurde in
den weiteren Versuchen bei 0° C gearbeitet und die bei
der Oxydation gebildete Jodwasserstoffsäure durch Zu-
gabe von frisch gefälltem Silberchlorid als Silberjodid
ausgefällt und so in die weniger störende Salzsäure
überführt. Diese Reaktionsbedingungen führten schließ-
lich zur erfolgreichen Isolierung des Triketonhydrats
(32), das in etwa 70%iger Ausbeute als farbloses Öl,
das in der Kälte schnell durchkristallisiert, erhalten
wurde. Durch Verreiben der so erhaltenen Kristallmasse
mit wenig auf -20° C gekühltem n-Hexan fällt das Tri-

ketonhydrat in Form farbloser analysenreiner Nadeln an. Beim vorsichtigen Erhitzen der Substanz (Heizmikroskop) tritt bei 51 - 53° C unter Schmelzen eine kräftige Gasentwicklung (CO₂) ein. Nach anfänglichen Schwierigkeiten in der Handhabung des sehr wärmeempfindlichen Triketonhydrats konnte schließlich eine Ausbeute von 100 % an Rohprodukt erhalten werden; die nachfolgende Reinigung ergab dann eine Ausbeute von 80 %. Das Triketonhydrat (32) zeigt gegenüber Jod keine reduktiven Eigenschaften mehr, die Reaktion mit Eisen-III-chlorid fällt negativ aus. Wird das Triketon in ammoniakalischer Silbernitratlösung kurz erhitzt, so vermag es Silber auszuscheiden.

2) Strukturbeweis des Triketonhydrats (32)

IR-Spektrum von (32):
(Beckman IR-12, in CCl₄)

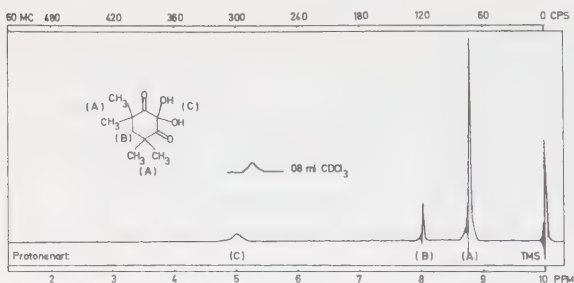
Wegen der Temperaturempfindlichkeit von (32) wurde das IR-Spektrum bei etwa 0 - 5° C in Lösung aufgenommen, um eine mögliche "Zersetzung" auszuschalten. In Tetrachlorkohlenstoff zeigt das Spektrum folgendes Aussehen:



Das IR-Spektrum von (32) zeigt bei $\nu = 1723 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1746 \text{ cm}^{-1}$ zwei Carbonylfrequenzen; bei $\nu = 3495 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 3449 \text{ cm}^{-1}$ absorbieren die beiden Hydroxylgruppen. Mittels Modellbetrachtungen läßt sich zeigen, daß nur eine der beiden Hydrathydroxylgruppen in der Lage ist, eine Wasserstoffbrücke zur benachbarten Carbonylgruppe auszubilden, während dies für die zweite aus sterischen Gründen unmöglich erscheint. Nur so ist das Auftreten von zwei Carbonylfrequenzen zu erklären. Die für die Wasserstoffbrücke beanspruchte Carbonylgruppe sollte dadurch eine etwas niedrigere Frequenz als die freie zeigen.

NMR-Spektrum von (32):

(Jeol C-60, Konz. 101 mg / 0,4 ml CDCl_3)



Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale von (32):

$$\tau_A = 8,78 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_B = 8,02 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_C = 5,05 \text{ ppm (S) (Konz.abhängig, Signal zeigt H-D-Austausch)}$$

Das NMR-Spektrum von (32), das dem des Reduktons (11) sehr ähnlich ist und nur je ein Signal für die Methyl-

protonen, die beiden Methylenprotonen und die zwei Hydroxylprotonen zeigt, spricht eindeutig für die angegebene Struktur. Läge das unsymmetrische Monohydrat vor, so sollten zwei Signale für die vier Methylgruppen auftreten. Gleiches sollte für das unsymmetrische Dihydrat gelten, während beim symmetrischen Dihydrat nur ein Methylprotonensignal zu erwarten wäre. Hierbei sollte sich das Verhältnis der Signalfächen der Methyl-, Methylen- und Hydroxylprotonen wie $12 : 2 : 4$ verhalten. Eine auf das Monohydrat passende C-H-Analyse, sowie die Integration der Signalfächen (Verhältnis $12 : 2 : 2$) sprechen eindeutig für die angegebene Struktur (32). Das Signal der beiden Hydroxylprotonen wird bei doppelter Verdünnung nach höherem Feld verschoben ($\tau = 5,28$ ppm), es zeigt somit, wie das Redukton (11), eine Assoziationsverschiebung.

3) Versuche zur Reduktion des Triketonhydrats (32) zum Redukton (11)

Wie verschiedentlich in der Literatur beschrieben^{11, 93,127)} können die oxydierten Formen von aci-Reduktonen mit schwachen Reduktionsmitteln wie Schwefelwasserstoff oder Natriumborant¹¹⁾ sowie mit Ascorbinsäure^{93,127)}, Phenylhydrazin oder N-Methylhydroxylamin¹²⁷⁾ wieder in die aci-Reduktonform überführt werden. In unserem Fall wurde Schwefelwasserstoff und Natriumborant für die Reduktionsversuche eingesetzt. Um die Stabilität des auf diese Weise entstehenden Reduktions gegenüber einem Überschuß an Reduktionsmittel zu prüfen, wurde vor der Umsetzung des Triketonhydrats mit dem Reduktionsmittel das Redukton (11) mit überschüssigem Natriumborant bzw. Schwefelwasserstoff umgesetzt. Beide Male konnte (11) wieder quantitativ zurückgewonnen werden, es ist somit gegen die

eingesetzten Reduktionsmittel stabil.

Ein ähnliches Verhalten konnte bei der Tetramethylreduktinsäure festgestellt werden ¹¹⁾. Die Reduktion des Triketonhydrats mit Natriumborarat, besser mit Schwefelwasserstoff, führt in relativ befriedigenden Ausbeuten zum Redukton (11); die Identität des so erhaltenen Materials konnte durch einen Mischschmelzpunkt mit authentischem Material sowie durch den Vergleich der spektroskopischen Daten bestätigt werden.

4) Versuche zur Dehydratisierung des Triketonhydrats (32)

Die in der Literatur beschriebenen wasserfreien 1,2,3-Triketone, die mit Wasser leicht die farblosen Hydratformen zu bilden vermögen, zeigen in der Regel eine orange bis rote Farbe ¹²⁸⁾. Als Ausnahme dieser Regel sind das "blue-triketone" ¹²⁸⁾ (4,4,5,5-Tetramethylcyclopentantrion-1,2,3) und der als grüne Flüssigkeit isolierbare Ketomalonester ^{133,134)} zu nennen, die mit Wasser sehr leicht wieder die farblose Hydratform bilden können.

Beim Versuch, das Triketonhydrat (32) mit Hilfe von saurem Al_2O_3 , Akt. I bzw. Super I zu entwässern, konnte eine für kurze Zeit beständige tiefrote Färbung des Aluminiumoxyds beobachtet werden, doch wurde das sehr instabile Triketon unter diesen Bedingungen offenbar schnell zu farblosen Produkten zersetzt; so konnten geringe Anteile des 3,3,5,5-Tetramethylcyclopentantrions-1,2 neben einem farblosen Öl, das nicht identifiziert werden konnte, isoliert werden.

Mit neutralem Aluminiumoxyd sowie mit Magnesiumperchlorat als Trockenmittel wurden ebenfalls keine brauchbaren Ergebnisse erzielt. Dagegen läßt sich das Triketonhydrat (32), vermischt mit Phosphorpentoxyd im Wasserstrahlvakuum bei 30° C sublimieren, wobei tiefrote sehr hygroskopische Kristalle, die an Luft sofort wieder unter Hydratbildung Wasser aufzunehmen in der Lage

sind, erhalten werden.

In analysenreiner Form konnte das wasserfreie Triketon auf diese Weise allerdings nicht isoliert werden (ungefähr 85 % Triketoform). Es ist anzunehmen, daß sich bei der Sublimation neben wasserfreiem Triketon geringe Mengen Diketon (33) bilden und so die wenig befriedigende C-H-Analyse verursacht wird.

C-H-Analyse des Dehydratisierten Triketonhydrats (32):

gef.: 65,00 % C 7,93 % H

ber.: 65,91 % C 7,74 % H

Einwaage: 6,055 mg; 14,422 mg CO₂, 4,29 mg H₂O

5) Spektroskopischer Nachweis des wasserfreien Triketons (32)

Das Kernresonanzspektrum der Hydratform zeigt je ein Signal für die Methylprotonen, die Methylenprotonen und die beiden Hydroxylprotonen. Die wasserfreie Form dagegen sollte nur zwei Signale für die Methyl- und Methylenprotonen zeigen, während das den beiden Hydroxylprotonen entsprechende Signal nicht auftreten sollte. Die beiden Resonanzsignale der wasserfreien Form sollten zudem wegen der geringeren magnetischen Abschirmung etwas nach tieferem Feld verschoben sein. Diese Überlegungen konnten im Experiment bestätigt werden: Das Triketonhydrat (32) wurde hierbei in CDCl₃ gelöst und mit wenig Phosphorpentoxyd ca. 30 Min. im Kernresonanzröhrchen geschüttelt; die Lösung verfärbt sich nach rotviolett. Bei der Messung dieser Probe kann festgestellt werden, daß sich die Signalflächen der Hydratform verkleinern und in ihrer unmittelbaren Nähe die den Methylen- bzw. Methylprotonen entsprechenden Signale der wasserfreien Form auftreten; das Signal für die beiden Hydroxylprotonen wird dabei zuneh-

مند kleiner. Bei wiederholter Zugabe von frischem Phosphorpentoxyd kann auf diese Weise die Hydratform in die Triketonform überführt werden; das Hydroxylprotonensignal verschwindet praktisch vollständig. Neben den nach tieferem Feld verschobenen Signalen der wasserfreien Form, sind noch geringe Anteile der Hydratform zu erkennen. Längeres Stehen der Lösung führt dann allmählich zur Bildung von Zersetzungsprodukten.

Für die wasserfreie Form können folgende chemische Verschiebungen angegeben werden:

$$\tau_A = 8,72 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_B = 7,96 \text{ ppm (S)}$$

Die vergleichbaren Werte der Hydratform zeigen chemische Verschiebungen von:

$$\tau_A = 8,78 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_B = 8,02 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_C = 5,05 \text{ ppm (S)}$$

Beim Versuch, das Triketon aus der tiefroten Chloroformlösung in wasserfreie Form zu erhalten, wurden wie bei der Sublimation zwar tiefrote Produkte erhalten, die C-H-Analyse war jedoch jedesmal unbefriedigend; beim Stehen der Kristalle an Luft konnte die Bildung des farblosen Hydrats festgestellt werden.

II. Redoxdisproportionierung des Triketonhydrats (32) zu Redukton (11), Tetramethyl-cyclopentandion-1,2 (33), Kohlendioxyd und Wasser

Beim trocknen Erhitzen von 1,2,3-Trioxo-2,3-dihydrophenalenhydrat, dem Oxydationsprodukt des 2,3-Dihydroxy-1-oxo-phenals ⁹³⁾ konnte G. ERRERA ⁹⁴⁾ die

Bildung des aci-Reduktons feststellen; ohne den Chemismus der Reaktion näher zu beschreiben, sprach er von einer "Autoreduktion". Nach fast 50 Jahren griff B. EISTERT ^{73,95)} diese Reaktion erneut auf und konnte anhand größeren Untersuchungsmaterials den Reaktionsablauf mit Hilfe von isolierbaren Reaktionsprodukten aufklären. Nach B. EISTERT handelt es sich hierbei um eine "Redoxdisproportionierung".

In der Literatur sind verstreut Beispiele über das Verhalten solcher Polycarbonylverbindungen bei erhöhter Temperatur zu finden, deren Verhalten erst unter Annahme einer solchen Redoxdisproportionierung verständlich wird ^{125,133,144)}.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß cyclische vicinale Tricarbonylverbindungen beim trocknen Erhitzen ihrer Hydrate oder beim Erwärmen mit Wasser oder verdünnter Säuren eine Redoxdisproportionierung erleiden, wobei als Reduktionsprodukt das entsprechende aci-Redukton und als Oxydationsprodukt Kohlendioxyd und ein Ringverengungsprodukt nachweisbar sind.

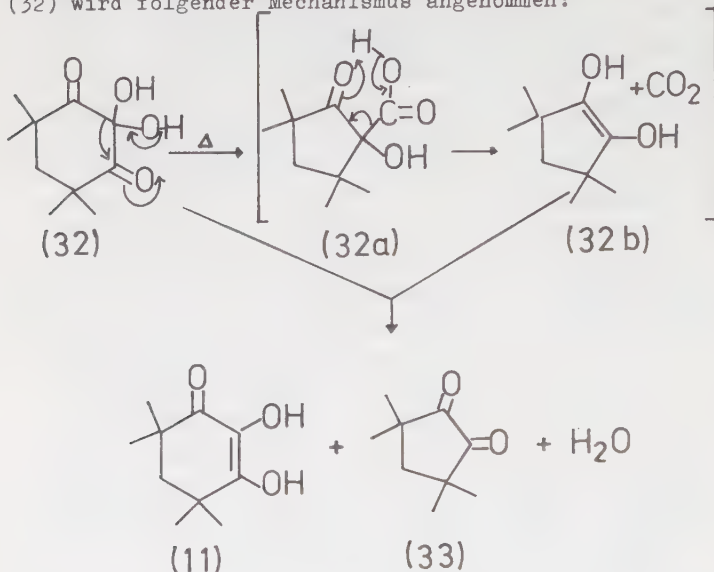
Es sind auch Fälle bekannt, wo die vicinalen Polycarbonylverbindungen zwar unter Kohlendioxydabspaltung eine Kettenverkürzung (bei offenkettigen Verbindungen) bzw. Ringverengung erleidet, d. h. die "Oxydationsseite" der Redoxdisproportionierung realisiert ist, jedoch nicht das entsprechende aci-Redukton entsteht. Als Beispiel hierfür sei das Diphenyltriketon ¹⁴³⁻¹⁴⁶⁾ angeführt, dessen Reduktionsprodukt, das "Diphenylredukton" rasch zersetzt wird und sich so der Isolierung entzieht.

Die von H. DAHN und H. HAUTH ¹⁴⁷⁾ untersuchten Tricarbonylverbindungen erleiden zwar beim Erhitzen in verdünnter Salzsäure Decarboxylierung unter Bildung des Diketons, reduktionartig reduzierende Produkte konnten jedoch nicht isoliert werden, da die für die Reduktonbildung wichtige reduzierend wirkende Zwischen-

stufe offenbar nicht gebildet wird und so das Triketon nicht zum Redukton reduziert werden kann.

1) Redoxdisproportionierung von (32) durch trocknes Erhitzen

Für die Redoxdisproportionierung des Triketonhydrats (32) wird folgender Mechanismus angenommen:



Durch eine Art Benzilsäureumlagerung sollte zunächst aus dem Triketonhydrat die entsprechende α -Hydroxy- β -keto-carbonsäure gebildet werden, durch anschließende Decarboxylierung der Säure (32a) das Acyloin (32b), das dann ein zweites Molekül des Triketonhydrats unter Abspaltung von Wasser zum Redukton (11) reduziert und dabei selbst zum Diketon (33) oxydiert wird. Neben Wasser und Kohlendioxyd sollten vor allem das Redukton (11) und das Diketon (33) nachweisbar sein.

Bei einem ersten Versuch wurde das Triketonhydrat bei ca. 80 - 100° C etwa eine Std. unter Stickstoff er-

hitzt, wobei sich ein orangefarbenes Produkt zusammen mit Wasser am oberen Teil der Versuchsanordnung niederschlug. Die rotgefärbte Schmelze zeigte eine deutliche Gasentwicklung; mit Barytwasser konnte CO_2 eindeutig nachgewiesen werden.

2) Isolierung der Reaktionsprodukte

Der orangefarbene Bodenkörper zusammen mit den sublimierten Anteilen wurde in Chloroform aufgenommen, getrocknet, eingeengt und mit Hilfe einer chromatographischen Trennsäule (Kieselgel Woelm Akt. IV, Elutionsmittel: 1. Chloroform, 2. Essigester) zu trennen versucht. Mit der ersten durch Chloroform eluierbaren orangefarbenen Zone konnte so ein Produkt erhalten werden, das nach einmaliger Sublimation bei $92 - 94^\circ \text{C}$ schmilzt und dessen Struktur als 3,3,5,5-Tetramethylcyclopentandion-1,2 (33) erkannt wurde. Das so isolierte Diketon, das nach C. SANDRIS⁴²⁾ auch durch Benzilsäureumlagerungen des Enols (9), anschließender Oxydation der so erhaltenen Säure mit Bleitetraacetat zum 2,2,4,4-Tetramethylcyclopentanon und mit Selenoxyd in das Diketon (33) überführt werden kann, zeigt mit diesem keine Schmelzpunktdepression.

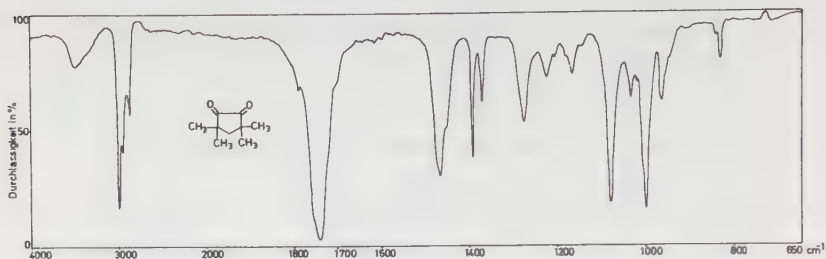
Die Identität dieser beiden Produkte konnte durch einen Vergleich der spektroskopischen Daten erbracht werden.

3) Strukturbeweis der Reaktionsprodukte

Das IR-Spektrum von (33) zeigt, in KBr gemessen, eine charakteristische Carbonylabsorption bei $\nu = 1740 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Schulter bei $\nu = 1753 \text{ cm}^{-1}$.

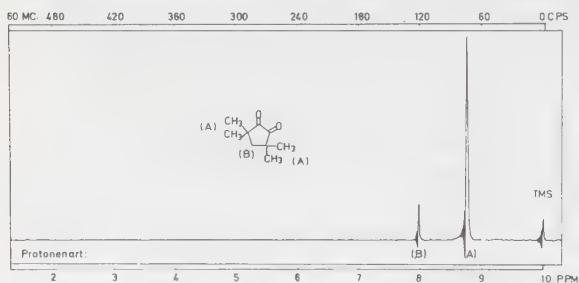
IR-Spektrum von (33):

(Leitz, KBr-Pressling)



Kernresonanzspektrum des Diketons (33):

(Jeol G-60H, Konz. 81 mg / 0,4 ml CDCl₃)



Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale von (33):

$$\tau_A = 8,76 \text{ ppm (S)}$$

$$\tau_B = 7,97 \text{ ppm (S)}$$

Mit dem Nachweis von Kohlendioxyd und Diketon (33) ist somit die "Oxydationsseite" der angenommenen Redoxdisproportionierung bereits geklärt, so daß nur noch die Frage der Reduktonbildung offenbleibt.

Zur Klärung dieses Problems wurde die chromatographische Trennsäule, an deren oberen Ende eine schwach blau-gefärbte Zone festsaß, mit Essigester gut ausgewaschen. Das Eluat lieferte nach dem Eindampfen des Lösungsmittels ein schwach blaugefärbtes Öl (Spuren von Fe^{3+}), das schnell zu einer kristallinen Masse erstarrte.

Aus n-Hexan konnten farblose Kristalle vom Smp. $119 - 121^\circ \text{C}$ erhalten werden, die alle Reaktionen auf acireduktone zeigten und mit dem Redukton (11) vollkommen identisch waren. (Mischsmp., IR-, NMR-Spektren und C-H-Analyse)

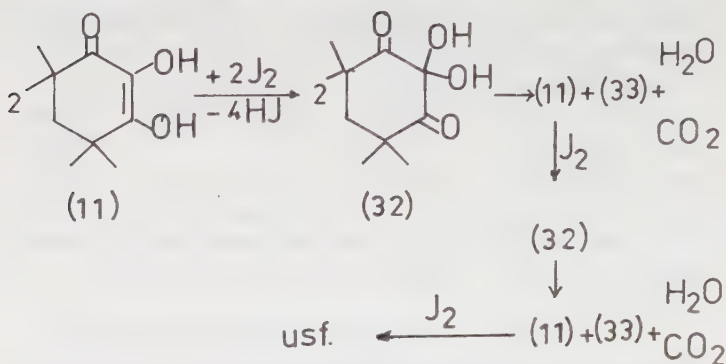
Bei der quantitativen Durchführung der Redoxdisproportionierung konnte sowohl das Diketon (33) als auch das Redukton praktisch in 100%iger Ausbeute isoliert werden; für das Kohlendioxyd, das mit Hilfe eines Natronasbeströhrchens quantitativ bestimmt wurde, konnte eine Ausbeute von ca. 88 % gefunden werden. Das bei der Redoxdisproportionierung gebildete Wasser wurde mittels Magnesiumperchlorat bestimmt (90 % Ausbeute).

Beim Erwärmen von (32) in Wasser, n-Hexan und 2n Schwefelsäure kann ebenfalls Redoxdisproportionierung beobachtet werden.

4) Oxydation des Reduktions (11) mit Jod bei erhöhter Temperatur unter gleichzeitiger Redoxdisproportionierung

Wird ein Mol Redukton (11) mit Jod im Überschuß (> 2 Mol) bei $80 - 100^\circ \text{C}$ umgesetzt, so entsteht durch Redoxdisproportionierung des primär gebildeten Triketonhydrats (32) das Diketon (33) und (11); letzteres wird weiter zum Triketonhydrat oxydiert, das seinerseits wieder der Redoxdisproportionierung unterliegt. Neu gebildetes Redukton (11) kann dann wieder in das Triketon überführt werden usf.

Auf diese Weise kann das Redukton (11) praktisch vollständig in das Diketon (33) überführt werden.

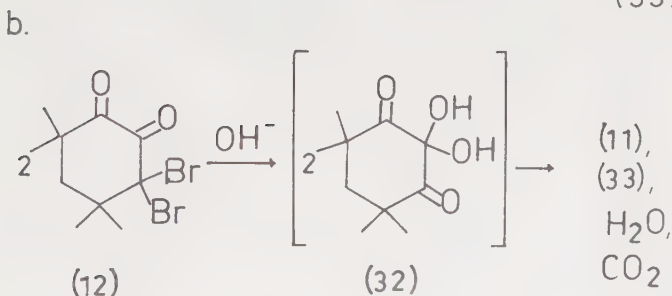
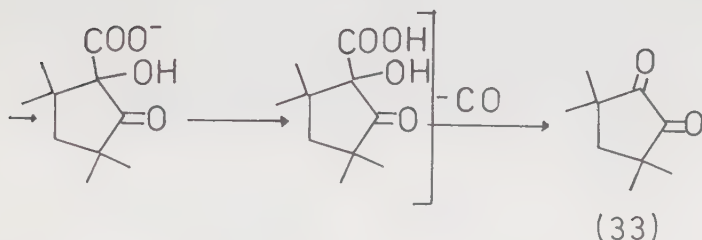
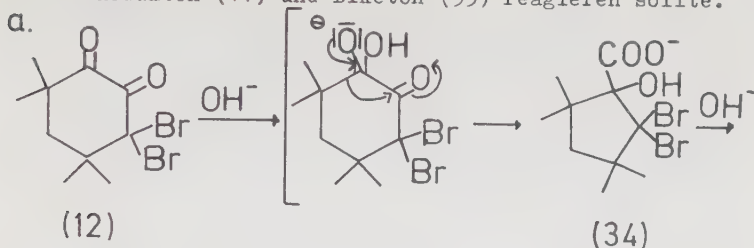


Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung erfolgt über eine chromatographische Trennsäule (Kieselgel Woelm, Akt. IV, Chloroform), wobei das Diketon in 85%iger Ausbeute isoliert werden kann. Die Struktur des so erhaltenen orangefarbenen Produkts, das nach zweimaliger Sublimation einen Smp. von 93-94° C zeigt, konnte durch einen Vergleich der spektroskopischen Daten bewiesen werden.

5) Hydrolyse von 3,3-Dibrom-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexandion-1,2 (12)

Bei der alkalischen Hydrolyse von (12) sind zwei verschiedene Reaktionsmöglichkeiten zu diskutieren. Einmal kann das Hydroxylion an einer Carbonylgruppe unter Benzilsäureumlagerung angreifen. Die hierbei entstehende Säure (34) sollte dann weiter zu (35) hydrolysiert werden können und beim Ansäuern unter Decarbonylierung in das Diketon (33) übergehen. Zum anderen wäre die Hydrolyse der beiden Bromatome unter Bildung des Triketonhydrats zu diskutieren, das seinerseits unter Redoxdisproportionierung

zum Redukton (11) und Diketon (33) reagieren sollte.



Aus der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte sollte es möglich sein, eine Aussage über den wahrscheinlichen Reaktionsablauf machen zu können.

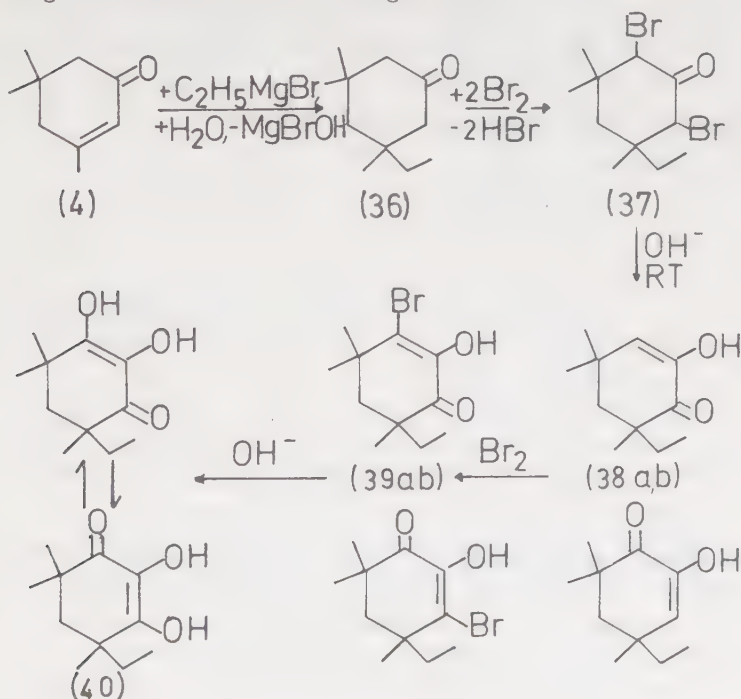
Um einer Verfälschung der Ergebnisse vorzubeugen, wurde analysenreines Dibromdiketon (12) eingesetzt, da Verunreinigungen z. B. an Bromenol (10) ebenfalls zu (11) führen können.

Das Dibromdiketon geht beim Erhitzen mit Natronlauge langsam in Lösung. Nach etwa einer Stunde wird abgekühlt, vorsichtig mit 30%iger Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und anschließend gut mit Äther extrahiert. Hierbei wird ein orangefarbenes Öl erhalten, das alle Reaktionen auf aci-Reduktone zeigt. Die Aufarbeitung erfolgt über eine chromatographische Säule, wobei ca. 75 % Diketon (33) und etwa 15 % Redukton (11) isoliert werden können. Die Art der isolierten Produkte und vor allem ihr prozentuales Verhältnis sprechen für die beiden angegebenen Reaktionsmöglichkeiten. Die Bildung des Reduktions (11) muß über das Triketon verlaufen, während die hohen Ausbeuten an Diketon für die Benzilsäureumlagerung mit anschließender Hydrolyse und Decarbonylierung sprechen.

Kapitel III

Versuch zur Synthese des Trimethyläthylhomologen des Dihydropyrogallols (40)

Der Versuch zur Synthese dieses unsymmetrisch substituierten 6-Ring-aci-reduktions schien aus zwei Gründen interessant; einmal sollte geprüft werden, ob der für das Reduktion (11) eingeschlagene Syntheseweg auch auf dieses System anwendbar ist, zum anderen sollten NMR-spektroskopische Untersuchungen vor allem bei tiefen Temperaturen Aufschluß über die in Lösung vorliegenden tautomeren Formen geben, da im Gegensatz zu (11) hier mit zwei unterschiedlichen α -Carbonylendiolformen zu rechnen ist. Die Synthese wurde nach folgendem Arbeitsschema durchgeführt:



I. Vorstufen des Reduktions (40)

1) Bromierung des Trimethyläthylcyclohexanons (36) zum Dibromderivat (37)

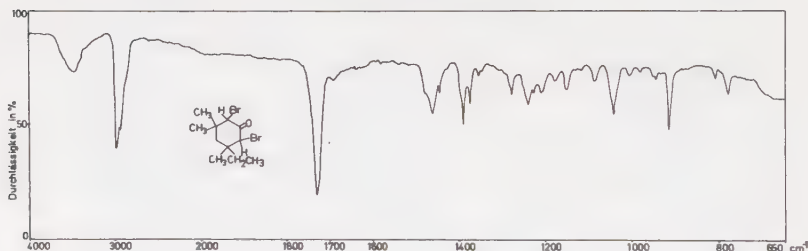
Die 1,4-Addition von Äthylmagnesiumbromid an Isophoron nach G. CHIURDOGLU ³⁷⁾ führt, wenn auch nur in sehr mäßigen Ausbeuten, zum Trimethyläthylcyclohexanon (36). Bei der Bromierung dieses Ketons konnte in Analogie zum Tetramethylcyclohexanon das Dibromderivat (37) in guten Ausbeuten erhalten werden. Die Struktur von (37) konnte mit Hilfe spektroskopischer Methoden bewiesen werden.

Das IR-Spektrum von (37), das dem der analogen Tetramethylverbindung (6) sehr ähnlich ist, zeigt bei $\nu = 1728 \text{ cm}^{-1}$ eine starke Carbonylabsorption (der entsprechende Wert der Tetramethylverbindung (6) wird mit $\nu = 1732 \text{ cm}^{-1}$ gefunden).

2) Strukturbeweis des Dibromderivats (37)

IR-Spektrum von (37):

(Leitz, KBr-Pressling)

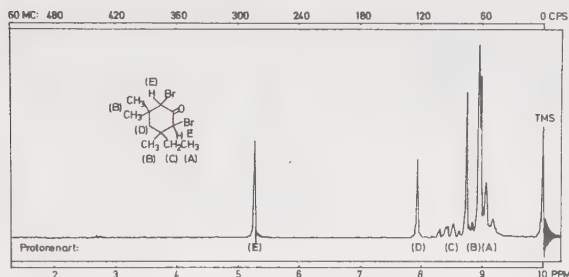


Im Kernresonanzspektrum, das im Vergleich zu dem der Tetramethylverbindung (6) wegen der unsymmetrischen Substitution durch die Äthylgruppe sehr viel komplexer ist, wird ein den beiden zur Carbonylgruppe α -ständigen Protonen entsprechendes Resonanzsignal bei $\tau = 527 \text{ ppm}$

gefunden. Das Signal für die Ringmethylenprotonen zeigt eine chemische Verschiebung von $\tau = 7,95$ ppm. Für die Methylenprotonen der Äthylgruppe wird ein Quartett bei $\tau = 8,48$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von $\sim J=6$ Hz ermittelt. Umgekehrt werden die Methylprotonen der Äthylgruppe durch die benachbarte Methylengruppe zum Triplet aufgespalten ($\tau = 9,06$ ppm), das z. T. unter den Methylsignalen des Ringes zu liegen kommt.

NMR-Spektrum von (37):

(Jeol C-60H, Konz. 95 mg / 0,4 ml CDCl_3)

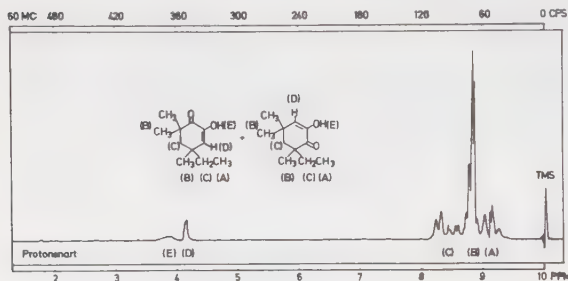


3) Alkalische Hydrolyse von (37) zum Enolgemisch (38a,b)

Als 2,6-Dibrom-3,3,5-trimethyl-5-äthylcyclohexanon sollte (37) mit kalter Kalilauge in das entsprechende Enol (38) überführt werden können. Der Unterschied zum Tetramethylhomologen (6) besteht darin, daß bei (37) der primäre Angriff des Hydroxylions an beiden Bromatomen erfolgen kann und dabei die unterschiedlichen Enole (38a) und (38b) entstehen können.

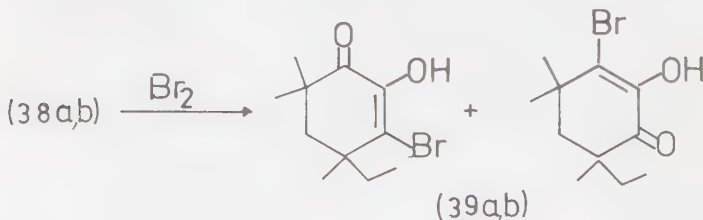
Die alkalische Hydrolyse von (37) führt zu einem Produkt, das nach den spektroskopischen Befunden tatsächlich als Gemisch von (38a) und (38b) zu betrachten ist. Im Kernresonanzspektrum sind die beiden Formen an den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen für die olefinischen Protonen erkennbar. Das IR-Spektrum ähnelt dem des Enols (9).

NMR-Spektrum des Enolgemischs (38a, b):
(Jeol C-60 H, Konz. 84 mg / 0,4 ml CDCl_3)



4) Bromierung des Enolgemischs (38a, b)

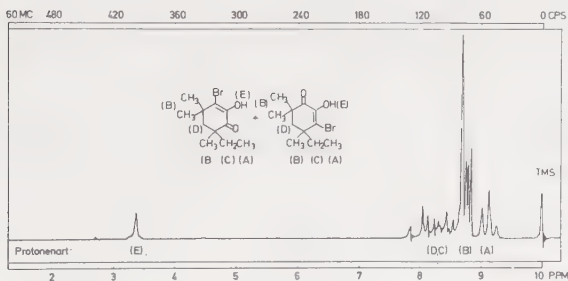
Das isolierte Produkt (38a, b) zeigt, wie das Enol (9), als α,β -enolisierendes Diketon die gleiche Farb-reaktion mit Eisen-III-chlorid; es ist außerdem in der Lage, 2 Mol Brom unter Bildung eines gelben Dibromdiketongemischs aufzunehmen (dieses Gemisch wurde nicht näher untersucht).



Bei der Bromierung mit einem Mol Brom wird dagegen das Bromenolgemisch (39a) und (39b) in mäßigen Ausbeuten erhalten. Die Reinigung dieses Produkts erwies sich als äußerst schwierig, so daß nur geringe Mengen für spektroskopische Untersuchungen, sowie für die C-H-Analyse chromatographisch isoliert wurden. Eine Trennung der beiden Komponenten konnte jedoch nicht erreicht werden. Wie das Enol (38) zeigt das Bromenolgemisch mit Eisen-III-chlorid ebenfalls eine tiefdunkle Farbreaktion. Das NMR-Spektrum zeigt bei $\tau = 3,87$ ppm das Signal des enolischen Protons, es ist konzentrationsabhängig und unterliegt einem H-D-Austausch. Das Triplet der Methylprotonen der Äthylgruppe ist im Bromenol bei $\tau = 9,13$ ppm ($J = 6-7$ Hz) gut sichtbar, während die beiden Methylengruppen in einem Multiplett zwischen 7,8 und 8,5 ppm liegen. Die Ringmethylgruppen zeigen Resonanzsignale bei 8,7 bis 8,85 ppm.

NMR-Spektrum von (39a, b):

(Jeol C-60H, Konz. 94 mg / 0,4 ml CDCl_3)



II. Alkalische Hydrolyse des Bromenolgemischs (39a, b) zum Redukton (40)

Der letzte Reaktionsschritt zum Redukton (40), die alkalische Hydrolyse des Bromenolgemischs (Rohpro-

dukt), verläuft bei weitem nicht so glatt wie bei der entsprechenden Tetramethylverbindung. Es konnten zwar 40 - 50 % Redukton durch jodometrische Titration nachgewiesen werden, die Isolierung von (40) gelang jedoch nicht. So konnten nur Produkte mit einem Reduktongehalt von etwa 50 % isoliert werden, die selbst durch mehrfaches Umkristallisieren und Sublimieren kein analysenreines Reduktun lieferten. Beim Versuch, das Reduktun chromatographisch über eine Säule zu reinigen, konnten unter großen Verlusten etwa 2 mg farbloser Kristalle mit einem Smp. von 69 - 70° C erhalten werden.

Kapitel IV

Bestimmung der Dissoziationskonstanten von (11), (16), Tetramethylreduktinsäure und Dihydropyrogallol

I. Allgemeines

Als weiteres charakteristisches Merkmal der aci-Reduktone kann ihre Dissoziationskonstante bzw. der p_K -Wert genannt werden. Neben den verschiedenen Methoden (z. B. Kernresonanz, Leitfähigkeit usf.) bietet die Potentiometrie ein sehr einfaches Verfahren zur Bestimmung der p_K -Werte mittelstarker Säuren und Basen. Der p_K -Wert ist gleich dem p_H -Wert in einem Punkt der Potentialkurve, welcher der halben Neutralisation entspricht. Dies leitet sich ohne weiteres aus der Definition der Dissoziationskonstanten K ab; für eine Säure gilt:

$$\begin{aligned} [\text{HS}] &\rightleftharpoons [\text{H}^+] + [\text{S}^-] \\ K_S &= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^-]}{[\text{HS}]} \end{aligned}$$

Da am Punkt der halben Neutralisation $[\text{S}^-] = [\text{HS}]$ ist, ergibt sich:

$$K_S = [\text{H}^+]$$

und somit:

$$p_{K_S} = p_H$$

Die Potentiometrie ist allerdings grundsätzlich nur in der Lage, relative Werte, d. h. Vergleiche zu lie-

fern. Eine Absolutbestimmung muß nach einer anderen Methode erfolgen.

J. M. KOLTHOFF u. S. BRUCKENSTEIN ^{157,158)} konnten solche Absolutwerte nach einer spektrophotometrischen Methode bestimmen.

Der nach verschiedenen Methoden ¹⁵⁹⁻¹⁶³⁾ bestimmte p_{K_S} -Wert von Ascorbinsäure, die zu den aci-Reduktionen zu rechnen ist, zeigt einen Wert ($p_{K_S}=4,10-4,40$), der in der gleichen Größenordnung wie der der Essigsäure ($p_{K_S}=4,73$) liegt. Für das Trioseredukton wird ein Wert von $p_{K_S} = 5$ angegeben.

II. Eigene Messungen

Die Eichung des für unsere Messungen verwendeten Potentiometers wurde nach K. SCHWABE ¹⁶⁴⁾ mit einer Reihe von Pufferlösungen vorgenommen; als Elektrode diente eine Glaselektrode, die trotz des bei solchen Elektroden auftretenden Alkalifehlers ¹⁶⁵⁾ brauchbare Werte lieferte.

Wegen der Schwerlöslichkeit von (11) und (16) in Wasser wurden diese Verbindungen in Wasser-Methanolgemischen verschiedener Zusammensetzung titriert und die so erhaltenen p_{K_S} -Werte auf 100 % Wasser extrapoliert. Bei der Titration der untersuchten Substanzen (Konz. jeweils $8,69 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) mit n/20 Natronlauge wurden relativ gute Titrationskurven erhalten, die folgende p_{K_S} -Werte lieferten:

p_{K_S} -Werte von:

(11)	5,05 (auf 100 % Wasser extrapoliert)
(16)	4,80 (auf 100 % Wasser extrapoliert)
(41)	4,15
(42)	5,50

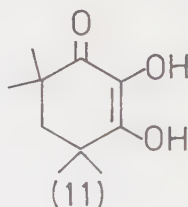
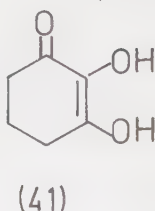
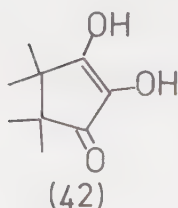
Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß eine exakte p_{k_s} -Bestimmung vor allem in Lösungsmittelgemischen weit mehr Aufwand erfordert im Vergleich zu der von uns durchgeführten, mehr qualitativen Bestimmung.

Im Gegensatz zum 2-Methoxyäther (16) mit seiner aciden, vinylogon Säurehydroxylgruppe, konnte bei der Titration der 3-Methoxyverbindung (15) unter den angegebenen Bedingungen keine Titrationskurve erhalten werden. Dies zeigt ganz deutlich die unterschiedliche Acidität der 2- bzw. 3-Hydroxygruppe bei (15) und (16) bzw. (11).

Kapitel V

NMR-spektroskopische Untersuchung von (11), Tetramethylreduktinsäure und Dihydropyrogallol bei tiefen Temperaturen

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, daß die am Redukton (11) gefundene Aufspaltung des Hydroxylprotonensignals in zwei, mit abnehmender Temperatur immer schärfer werdende Signale nicht nur auf das Redukton (11) beschränkt ist, sondern allgemein bei carbocyclischen aci-Reduktionen erwartet werden kann. Zu diesem Zweck wurde neben dem Redukton (11) ein Vertreter der maximal alkylierten Reduktone, die Tetramethylreduktinsäure (42) und der unsubstituierte Grundkörper von (11), das Dihydropyrogallol (41) ausgewählt. Wegen der Schwerlöslichkeit der beiden letztgenannten Reduktone in CDCl_3 wurden alle Messungen in D_6 -Aceton ausgeführt.



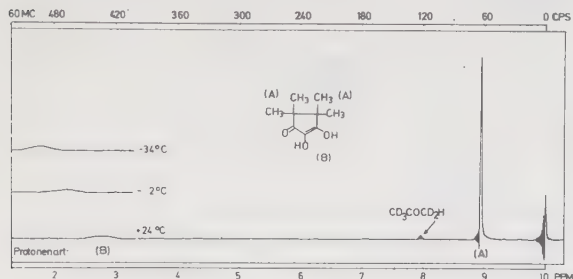
I. Untersuchung der Tetramethylreduktinsäure (42)

Bei Raumtemperatur zeigt die Tetramethylreduktinsäure (42) im Kernresonanzspektrum, ähnlich dem Redukton (11), nur ein Methylprotonensignal bei $\tilde{\tau} = 8,95$ ppm. Außerdem wird für die beiden Hydroxylprotonen ein flaches, konzentrationsabhängiges Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\tilde{\tau} = 2,50 - 3,10$ ppm registriert. Der beim Redukton (11) angenommene schnelle Protonenaustausch zwischen der 3-Hydroxygruppe und der Ketogruppe des Re-

duktonsystems muß aufgrund des Auftretens von nur einem Methylprotonensignal bei der Tetramethylreduktinsäure ebenfalls als wahrscheinlich angesehen werden.

NMR-Spektrum von (42):

(Jeol C-60H, Konz. 95 mg / 0,4 ml D₆-Aceton)

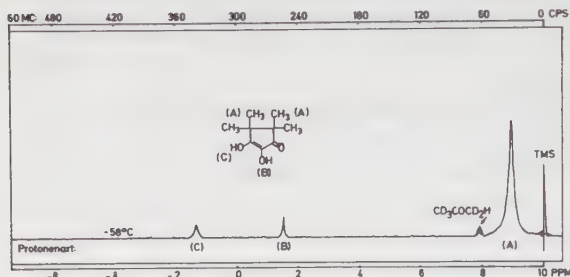


Durch sukzessives Abkühlen der Probe wird das Signal für die beiden enolischen Protonen nach tieferem Feld verschoben, eine Aufspaltung, wie bei (11) konnte jedoch selbst bei -34° C noch nicht beobachtet werden. Erst bei -58° C spaltet das breite Hydroxylprotonensignal in ein relativ scharfes, bei $\tau = 1,26$ ppm (enolisches Proton) und ein etwas breiteres bei $\tau = -1,18$ ppm (vinylloges Säureproton) auf. Beim Abkühlen auf -80° C kann eine Verschiebung der beiden Signale auf $\tau = 1,05$ ppm bzw. $\tau = -1,95$ ppm beobachtet werden.

Die Tetramethylreduktinsäure verhält sich somit wie das Redukton (11), nur daß die Aufspaltung erst bei tieferen Temperaturen eintritt. Eine Erklärung hierfür muß in der stärkeren Acidität der Tetramethylreduktinsäure und der Tendenz zur Ausbildung starker H-Brücken gesehen werden. Bei Temperaturen zwischen -50° und -80° C kann, wie bei (11), eine starke Verbreiterung des Methylprotonensignals beobachtet werden. Eine Aufspaltung des Methylprotonensignals wird jedoch bei diesen Temperaturen noch nicht erreicht.

NMR-Spektrum von (42) bei -58° C:

(Jeol C-60H, Konz. 104 mg / 0,4 ml D₆-Aceton)



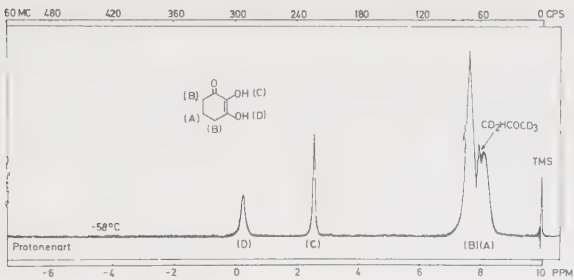
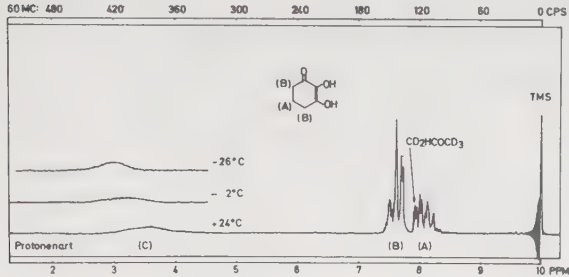
II. Untersuchung am Dihydropyrogallol (41)

Das Dihydropyrogallol zeigt im Kernresonanzspektrum zwei unterschiedliche Multipletts für die Methylprotonen (A) und (B). Die Protonen (A) werden durch die zwei benachbarten Methylengruppen (B) zu einem Quintett mit Feinstruktur aufgespalten ($\tilde{\nu} = 8,10$ ppm), während die vier Protonen (B) durch die Methylengruppe (A) ein Triplet mit Feinstruktur zeigen ($\tilde{\nu} = 7,61$ ppm). Für die beiden Hydroxylprotonen (C) kann bei Raumtemperatur ein gemeinsames flaches Signal bei $\tilde{\nu} = 3,65$ ppm festgestellt werden. Mit abnehmender Temperatur kann eine Verschiebung dieses Signals bis auf $\tilde{\nu} = 2,85$ ppm registriert werden, ohne daß eine Aufspaltung beobachtet wird.

Wie bei der Tetramethylreduktinsäure wurde die nächste Messung bei -58° C vorgenommen; diese Temperatur genügt, um auch beim Dihydropyrogallol die gewünschte Aufspaltung zu erreichen. Hierbei tritt ein relativ scharfes Signal (enolisches Proton) bei $\tilde{\nu} = 2,28$ ppm und ein dem acideren 3-Hydroxyproton zuzuordnendes Signal bei $\tilde{\nu} = 0,12$ ppm auf.

Ein Breiterwerden der Signale für die Protonen (A) und (B) kann festgestellt werden.

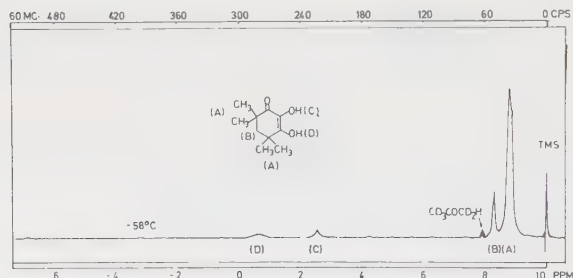
NMR-Spektrum von (41) bei tiefen Temperaturen:
(Jeol C-60H, Konz. 102 mg / 0,4 ml D₆-Aceton)



III. Das Reduktion (11)

Zum Vergleich sei das unter gleichen Bedingungen aufgenommene Spektrum des Tetramethylhomologen des Dihydropyrogallols (11) gezeigt:

NMR-Spektrum von (11) bei -58°C :
(Jeol C-60H, Konz. 98 mg / 0,4 ml D_6 -Aceton)



Die drei Reduktone zeigen somit eine gute Übereinstimmung bei diesen Untersuchungen, so daß selbst ohne größeres Untersuchungsmaterial angenommen werden darf, daß alle Reduktone dieses spektroskopische Verhalten bei tiefen Temperaturen zeigen. Da die Aufspaltung wegen der unterschiedlichen Acidität der beiden Hydroxylprotonen zustandekommt, kann aus der chemischen Verschiebung der beiden Signale rein qualitativ auf den sauren Charakter des Reduktions geschlossen werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkungen

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Sie wurden mit einem Heizmikroskop der Firma H. Bock (Bad Oeynhausen) bestimmt.

Die IR-Spektrogramme wurden an einem Doppelstrahlmonochromator Nr. 86 der Firma Leitz, die Protonenresonanzspektren an einem 60 bzw. 100 MHz-Gerät "JEOL" der Japan Electron Optics, Tokio, aufgenommen.

Den Herren Dr. Geibel und Dr. Haag sei hierfür gedankt. Die Analysen führte Herr Zankl am hiesigen Institut aus, wofür ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Darstellung des 2-Hydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on

Durch 1,4-Addition von CH_3MgJ an Isophoron ^{36,37)} wird 3,3,5,5-Tetramethylcyclohexanon (5) in 82 % Ausbeute erhalten. Die Bromierung von (5) in Eisessig führt zum 2,6-Dibrom-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanon (6) (75 - 78 % d. Th.). Mit kalter KOH läßt sich (6) schließlich zur gewünschten Vorstufe (9) mit 60 % Ausbeute verselfen.

Bromierung von 2-Hydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (9) zum 2-Hydroxy-3-brom-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (10)

a) in Tetrachlorkohlenstoff:

Zur Lösung von 16,8 g (0,1 Mol) Enol (9) in 280 ml Tetra wird bei -5°C eine Lösung von 16 g (0,1 Mol) Brom in 200 ml Tetra unter kräftigem Rühren während einer Stunde zugetropft. Danach wird noch $3/4$ Stunden bei -5°C gerührt und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zurückbleiben 24 g eines schwachgelben Ols, das beim Abkühlen zu einer fast farblosen kristallinen Masse erstarrt.

Aus Ligroin werden farblose Kristalle (14,9 g $\hat{=}$ 60,3 % d. Th.) vom Smp. 64 - 66° C erhalten.

Nach nochmaligem Umkristallisieren wird ein Smp. von 65 - 66,5° C gefunden.

Analyse von (10):

$C_{10}H_{15}BrO_2$ (MG: 247,14)

gef.: C 48,35 % H 5,95 %

ber.: C 48,60 % H 6,11 %

Einwaage: 4,341 mg; 7,691 mg CO_2 , 2,311 mg H_2O

b) in Eisessig:

Zu 16,8 g (0,1 Mol) Enol (9) in 250 ml Eisessig werden im Verlauf von ca. einer Stunde 16,0 g (0,1 Mol) Brom in 200 ml Eisessig so zugegeben, daß die Temperatur 20° C nicht überschreitet.

Nach Zugabe der Bromlösung wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die Reaktionsmischung langsam mit 1,2 l Wasser unter kräftigem Rühren verdünnt. Das Bromenol (10) fällt als farbloser bis schwachgelber Niederschlag aus; nach einer Stunde wird abfiltriert, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet (23 g Rohprodukt $\hat{=}$ 92 % d. Th.). Aus Ligroin werden Kristalle vom Smp. 64 - 66° C erhalten, die Ausbeute beträgt ca. 70 % d. Th.

Analyse von (10):

$C_{10}H_{15}BrO_2$ (MG: 247,14)

gef.: C 48,83 % H 6,02 %

ber.: C 48,60 % H 6,11 %

Einwaage: 4,359 mg; 7,801 mg CO_2 , 2,347 mg H_2O

Verätherung des 2-Hydroxy-3-brom-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (10) mit Diazomethan zum 2-Methoxy-3-brom-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (13)

Zu 4,96 g (20 mMol) Bromenol (10) in 70 ml Methanol und 8 ml Wasser wird bei ca. -10° C portionsweise solange ätherische Diazomethanlösung gegeben, bis die N_2 -Entwicklung nachläßt und die Gelbfärbung durch überschüssiges Diazomethan längere Zeit (1 - 2 Std.) bestehen bleibt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das zurückbleibende gelbe Öl (ca. 5 g) mit 50 ml Äther aufgenommen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Aus der getrockneten ätherischen Lösung lassen sich 4,6 g ($\approx 88,1$ % d. Th.) einer gelben Flüssigkeit isolieren, die durch fraktionierte Destillation im Wasserstrahlvakuum gereinigt werden kann. Die Hauptfraktion (3,3 g) geht als schwachgelbes Destillat bei $139 - 141^{\circ}$ C / 17 mm über und zeigt mit Eisen-III-chloridlösung keine Enolreaktion. Bei wiederholter Destillation geht der Bromenoläther (13) als farblose Flüssigkeit in analysenreiner Form über.

Analyse von (13):

$C_{11}H_{17}BrO_2$ (MG: 261,04)

gef.: C 50,71 % H 6,47 %

ber.: C 50,56 % H 6,56 %

Einwaage: 4,165 mg; 7,685 mg CO_2 , 2,524 mg H_2O

Umsetzung von 2-Hydroxy-3-brom-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (10) mit Acetanhydrid zum 2-Acetoxy-3-brom-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (14)

Zu 2,47 g (10 mMol) Bromenol (10) in 10 ml Pyridin werden 5 ml Acetanhydrid gegeben und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

Die Reaktionsmischung wird dann in 150 ml warmes Wasser eingerührt und nach dem Erkalten mit Äther extrahiert und getrocknet; es lassen sich 2,69 g eines gelben Öls isolieren, das schnell zu einer kristallinen Masse erstarrt und aus

n-Hexan umkristallisiert werden kann (2,1 g $\hat{=}$ 72 % d. Th.).
Nochmaliges Umkristallisieren ergibt einen Smp. von 47,5 - 49,5° C.

Analyse von (14):

$C_{12}H_{17}BrO_3$ (MG: 289,07)

gef.: C 49,61 % H 5,71 %

ber.: C 49,82 % H 5,92 %

Einwaage: 4,186 mg; 7,610 mg CO_2 , 2,137 mg H_2O

Alkalische Hydrolyse von 2-Hydroxy-3-brom-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (10) zum 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (11)

In 400 ml sauerstofffreie 1n Natronlauge werden bei etwa 70 - 80° C 24,7 g (0,1 Mol) Bromenol (10) unter Stickstoff eingerührt. Nach Zugabe des Bromenols wird die Ölbadtemperatur auf 105 - 115° C erhöht und unter Rückfluß 70 Min. lang gekocht; das Bromenol geht dabei schnell in Lösung. Anschließend wird mit Eis/Kochsalzmischung rasch auf 0° C abgekühlt und mit 30%iger Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt; hierbei fällt das Redukton (11) als farbloser voluminöser Niederschlag aus, der nach raschem Absaugen so lange mit Wasser gewaschen wird, bis keine saure Reaktion des Waschwassers mehr nachweisbar ist. Nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd werden 17,5 g Rohreduktion ($\hat{=}$ 95,1 % d. Th.) erhalten. Aus n-Hexan erhält man 13,5 g ($\hat{=}$ 72,2 % d. Th.) farbloser Kristalle vom Smp. 119,5 - 121.

Analyse von (11):

$C_{10}H_{16}O_3$ (MG: 184,24)

gef.: C 65,28 % H 8,59 %

ber.: C 65,19 % H 8,75 %

Einwaage: 4,794 mg; 11,468 mg CO_2 , 3,684 mg H_2O

Hydrolyse von 2-Acetoxy-3-brom-4,4,6,6-tetramethyl-
cyclohexen-2-on (14)

a) mit Natronlauge zum 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-
cyclohexen-2-on (11)

289 mg (1 mMol) Bromenolacetat (14) werden mit 10 ml 1n Natronlauge 1 Std. bei 110° C unter Stickstoff gekocht. Nach dem Abkühlen mit einer Eis/Kochsalzmischung auf 0 - 5° C wird die Reaktionslösung vorsichtig mit 2n Schwefelsäure angesäuert. Hierbei fällt das Redukton (11) als farbloser Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren gut mit Wasser gewaschen und über Phosphor-pentoxyd getrocknet wird (140 mg). Aus n-Hexan werden Kristalle vom Smp. 119 - 121 ° C erhalten. Im Filtrat lassen sich noch ca. 30 mg Redukton jodometrisch nachweisen.

Analyse von (11):

$C_{10}H_{16}O_3$ (MG: 184,24)

gef.: C 65,41 % H 8,59 %

ber.: C 65,19 % H 8,75 %

Einwaage: 4,223 mg; 10,121 mg CO_2 , 3,244 mg H_2O

b) mit Schwefelsäure zum 2-Hydroxy-3-brom-4,4,6,6-tetra-
methyl-cyclohexen-2-on (10)

1,45 g (5 mMol) Bromenolacetat (14) werden mit 100 ml 2n Schwefelsäure unter Stickstoff 1,5 Std. gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit Äther extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Es hinterbleiben 1,05 g eines schwachgelben Öls, das langsam zu einer farblosen kristallinen Masse erstarrt. Aus n-Hexan werden 0,8 g ($\hat{=}$ 72 % d. Th.) farbloser Kristalle vom Smp. 65 - 66° C erhalten; mit Eisen-III-chloridlösung wird eine tiefdunkle Enolreaktion beobachtet.

Analyse von (10):

$C_{10}H_{15}BrO_2$ (MG: 247,14)

gef.: C 48,49 % H 6,08 %

ber.: C 48,60 % H 6,11 %

Einwaage: 4,715 mg; 8,378 mg CO_2 , 2,564 mg H_2O

Umsetzung von 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (11) mit Diazomethan zum 2-Hydroxy-3-methoxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (15)

Zu 5,52 g (30 mMol) Redukton (11) in 70 ml Methanol und 5 ml Wasser wird bei $-10^{\circ}C$ unter Rühren portionsweise ätherische Diazomethanlösung so lange zugegeben, bis keine Reduktionseigenschaft der Mischung mehr festgestellt werden kann. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, das zurückbleibende farblose Öl mit 50 ml Äther aufgenommen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Aus der getrockneten Lösung lassen sich 5,6 g eines farblosen Öls isolieren, das sofort zu einer kristallinen Masse erstarrt. Aus Methanol/Wasser werden 4,25 g ($\approx 71,5\%$ d. Th.) des Monoäthers (15) vom Smp. $57 - 59^{\circ}C$ erhalten.

Analyse von (15):

$C_{11}H_{18}O_3$ (MG: 198,27)

gef.: C 66,89 % H 9,04 %

ber.: C 66,63 % H 9,15 %

Einwaage: 4,041 mg; 9,904 mg CO_2 , 3,266 mg H_2O

Umsetzung von 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (11) mit Dimethylsulfat zum 2-Methoxy-3-hydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (16)

Zu 5,52 g (30 mMol) Redukton (11) und 50 g KOH in 50 ml N_2 -gesättigtem Wasser werden bei $0 - 5^{\circ}C$ 50 ml Dimethylsulfat tropfenweise unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht verschlossen aufbewahrt, dann mit 30%iger Schwefelsäure unter Kühlung neutralisiert, gut mit

Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben ca. 6 g eines farblosen Öls, das schnell zu einer farblosen Kristallmasse erstarrt; aus n-Hexan werden 4,2 g ($\hat{=}$ 70,7 % d. Th.) farbloser Kristalle vom Smp. 126 - 128° C erhalten.

Analyse von (16):

$C_{11}H_{18}O_3$ (MG: 198,27)

gef.: C 66,47 % H 9,10 %

ber.: C 66,63 % H 9,15 %

Einwaage: 4,758 mg; 11,588 mg CO_2 , 3,872 mg H_2O

Umsetzung von 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (11) mit Diazomethan zum 2,3-Dimethoxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (17)

Zu 5,52 g (30 mmol) Redukton (11) in 70 ml Methanol und 5 ml Wasser wird bei ca. -10° C ätherische Diazomethanlösung portionsweise unter gutem Schütteln so lange zugegeben, bis die N_2 -Entwicklung merklich nachgelassen hat. Die Reaktionsmischung zeigt dann keine Reduktionseigenschaften gegenüber Jod, mit $FeCl_3$ -Lösung jedoch noch eine beständige Blaufärbung. Nach Zugabe von wenigen Tropfen BF_3 /Ätherat wird portionsweise ätherische Diazomethanlösung so lange zugegeben, bis die Mischung durch einen Überschuß an Diazomethan für längere Zeit gelb gefärbt bleibt. Die Mischung wird über Nacht verschlossen durch ein Quecksilberventil im Kühlschrank aufbewahrt, anschließend filtriert, dann das Lösungsmittel entfernt, das zurückbleibende Öl mit 50 ml Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet. Aus der getrockneten Lösung lassen sich nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer 5,8 g ($\hat{=}$ 90 % d. Th.) eines schwachgelben Öls erhalten, das weder Jod reduziert, noch mit Eisen-III-chlorid eine Farbreaktion zeigt. Die Reinigung erfolgt durch fraktionierte Destillation, wobei bei 59 - 60° C / 13 mm 3,7 g des farblosen Diäthers (17) als Hauptfraktion

übergehen (Ausbeute 58,1 % d. Th.).

Analyse von (17):

$C_{12}H_{20}O_3$ (MG: 212,29)

gef.: C 67,88 % H 9,53 %

ber.: C 67,89 % H 9,49 %

Einwaage: 5,752 mg; 14,306 mg CO_2 , 4,901 mg H_2O

Verätherung von 2-Hydroxy-3-methoxy-4,4,6,6-tetramethyl-
cyclohexen-2-on (15) zum 2,3-Dimethoxy-4,4,6,6-tetra-
methyl-cyclohexen-2-on (17)

a) mit Diazomethan und BF_3 als Katalysator:

Zu einer Lösung von 1,98 g (10 mmol) der 3-Methoxy-
verbindung (15) in 40 ml Methanol und 3 ml Wasser so-
wie einigen Tropfen BF_3 /Ätherat wird bei ca. $-10^\circ C$
so lange portionsweise ätherische Diazomethanlösung
zugegeben, bis eine deutliche Gelbfärbung der Reaktions-
lösung für mehrere Stunden bestehen bleibt. Die Mischung
bleibt verschlossen über Nacht im Kühlfach, wird an-
schließend eingeeengt, mit Äther aufgenommen und getrock-
net. Nach Entfernung des Lösungsmittels verbleiben ca.
2 g des Diäthers als farblose Flüssigkeit. Durch frak-
tionierte Destillation werden 1,4 g ($\hat{=}$ 66 % d. Th.) des
farblosen Diäthers als Hauptfraktion erhalten.

b) mit Dimethylsulfat:

Zur Lösung von 1,98 g (10 mmol) des 3-Methyläthers (15)
in 20 g KOH/20 ml Wasser werden bei $0^\circ C$ 20 ml Dimethyl-
sulfat langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird ver-
schlossen im Kühlfach über Nacht aufbewahrt und an-
schließend mit 30%iger Schwefelsäure vorsichtig bis zur
schwachsauren Reaktion versetzt, mit Äther extrahiert
und die Ätherextrakte mit Magnesiumsulfat getrocknet.
Aus der getrockneten Lösung lassen sich ca. 1,9 g des
farblosen Diäthers (17) isolieren. Siedepunkt $59 - 60^\circ C /$
 $13 - 14$ mm, identisch mit dem Produkt, das unter a) er-

halten wurde.

Verätherung von 2-Methoxy-3-Hydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (16) mit Diazomethan zum Diäther (17)

Die Lösung von 1,98 g (10 mMol) der 2-Methoxyverbindung (16) in 50 ml Methanol wird so lange mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt, bis eine deutliche Gelbfärbung für mehrere Stunden bestehen bleibt. Anschließend wird die Lösung eingeeengt, mit Äther der Rückstand aufgenommen und getrocknet. Beim Aufarbeiten werden 1,5 g (ca. 70 % d. Th.) des Diäthers erhalten.

Umsetzung von 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (11) mit Acetanhydrid zum 2,3-Diacetoxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (21)

Zu 5,52 g (30 mMol) Redukton (11) in 15 ml trockenem Pyridin werden unter kräftigem Rühren 15 ml Acetanhydrid zuge tropft, dann bei Raumtemperatur 2 Std. gerührt und anschließend in 200 ml lauwarmes Wasser eingerührt. Das Diacetat (21) fällt hierbei sofort als farbloser kristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert und über Phosphor-pentoxyd getrocknet wird (6,8 g Rohprodukt); aus Ligroin werden farblose Nadeln vom Smp. 85 - 87° C erhalten, die Ausbeute beträgt 5,9 g ($\hat{=}$ 73,3 % d. Th.).

Analyse von (21):

$C_{14}H_{20}O_5$ (MG: 268,30).

gef.: C 62,83 % H 7,47 %

ber.: C 62,67 % H 7,51 %

Einwaage: 4,145 mg; 9,543 mg CO_2 , 2,769 mg H_2O

Umsetzung von 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (11) mit Isopropylidenacetat zum 2,3-Diacetoxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (21)

920 mg (5 mMol) Redukton (11) werden mit 1,2 g (10 mMol) Isopropylidenacetat und einer Spur cc Schwefelsäure eine halbe Stunde bei 120° C Ölbadtemperatur unter Rückfluß gekocht; anschließend wird die braune Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt, wobei 1,1 g eines braunen Ols, das beim Abkühlen schnell durchkristallisiert, zurückbleiben. Aus n-Hexan/Essigester werden 0,9 g ($\hat{=}$ 67 % d. Th.) farbloser Kristalle vom Smp. 85 - 87° C isoliert.

Analyse von (21):

$C_{14}H_{20}O_5$ (MG: 268,30)
gef.: C 62,73 % H 7,21 %
ber.: C 62,67 % H 7,51 %

Einwaage: 3,991 mg; 9,173 mg CO_2 , 2,571 mg H_2O

Umsetzung von 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (11) mit Isopropylidenacetat zum 2-Acetoxy-3-hydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (20)

Zu 1,84 g (10 mMol) Redukton (11) in 1 ml Aceton wird 1 g (10 mMol) Isopropylidenacetat und ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gegeben und die Mischung 1/2 Std. bei 130° C unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende Öl (2,2 g), das schnell zu einer kristallinen Masse erstarrt aus n-Hexan/Essigester mehrmals umkristallisiert.

Das Monoacetat (20) mit einem Smp. von 126 - 127° C wird so in analysenreiner Form erhalten. Ausbeute nach dreimaligem Umkristallisieren ca. 55 %.

Analyse von (20):

$C_{12}H_{18}O_4$ (MG: 226,27)
gef.: C 63,73 % H 7,80 %
ber.: C 63,69 % H 8,01 %

Einwaage: 4,206 mg; 9,822 mg CO_2 , 2,934 mg H_2O

Umsetzung von 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (11) mit Acetanhydrid zum Monoacetatgemisch (22)

Zu 1,84 g (10 mmol) Redukton (11) in 2 ml trockenem Pyridin werden 1,02 g Acetanhydrid in 1 ml Pyridin zuge-
tropft und 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend
wird das Pyridin am Rotationsverdampfer abgezogen, wobei
ca. 2 g eines farblosen viskosen Öls zurückbleiben.
Durch Anreiben mit verdünnter Schwefelsäure kristalli-
siert das Öl zu einer farblosen festen Masse durch;
nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd wird aus n-Hexan/
Essigester umkristallisiert und dabei 1,8 g ($\hat{=}$ 79 % d. Th.)
farbloser Kristalle vom Smp. 124 - 127° C erhalten.
Die Farbreaktion mit Eisen-III-chlorid fällt negativ aus,
gegenüber Jod zeigt das Monoacetatgemisch keine Reduktions-
eigenschaften mehr.

Analyse von (22):

$C_{12}H_{18}O_4$ (MG: 226,27)
gef.: C 63,82 % H 8,02 %
ber.: C 63,69 % H 8,01 %

Einwaage: 4,452 mg; 10,411 mg CO_2 , 3,191 mg H_2O

Umsetzung des Monoacetatgemischs (22) mit Acetanhydrid
zum Diacetat (21)

Zu 1,13 g (5 mmol) Monoacetatgemisch (22) in 2 ml trockenem
Pyridin wird Acetanhydrid im Überschuß zugegeben und 1 Std.
bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann
in 50 ml 40° C warmes Wasser gegeben, wobei sich das Diacetat

als farbloses Öl abscheidet und beim Abkühlen und Anreiben zu farbloser Kristallmasse erstarrt. Aus n-Hexan/Essigester werden 1,05 g (ca. 70 % d. Th.) farbloser Nadeln vom Smp. 86 - 87° C erhalten.

Analyse von (21):

$C_{14}H_{20}O_5$ (MG: 268,30)
gef.: C 62,59 % H 7,43 %
ber.: C 62,67 % H 7,51 %

Einwaage: 4,005 mg; 9,184 mg CO_2 , 2,552 mg H_2O

Umsetzung von 2-Acetoxy-3-hydroxy-4,4,6,6-tetramethylcyclohexen-2-on (20) mit Diazomethan zum 2-Acetoxy-3-methoxy-4,4,6,6-tetramethylcyclohexen-2-on (23)

Zu 905 mg (5 mmol) von (20) in 4 ml Methanol wird solange portionsweise ätherische Diazomethanlösung zugegeben, bis die Stickstoffentwicklung nachläßt. Die Mischung wird dann mit einem geringen Überschuß an Diazomethan 1 Std. bei Raumtemperatur aufbewahrt, nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleiben schließlich 1,1 g eines farblosen Öls, das schnell zu kristalliner Masse erstarrt und aus n-Hexan 750 mg ($\hat{=}$ 78 % d. Th.) farblose Nadeln vom Smp. 39 - 41° C liefert.

Analyse von (23):

$C_{13}H_{20}O_4$ (MG: 240,29)
gef.: C 64,78 % H 8,33 %
ber.: C 64,97 % H 8,38 %

Einwaage: 4,422 mg; 10,496 mg CO_2 , 3,292 mg H_2O

Umsetzung von 2-Hydroxy-3-methoxy-4,4,6,6-tetramethylcyclohexen-2-on (15) mit Acetanhydrid zum 2-Acetoxy-3-methoxy-4,4,6,6-tetramethylcyclohexen-2-on (23)

Zur Lösung von 1,98 g (10 mmol) des Monoäthers (15) in 10 ml trockenem Pyridin werden bei Raumtemperatur 5 ml

Acetanhydrid zugetropft und die Reaktionsmischung 1,5 Std. verschlossen gerührt. Anschließend werden ca. 80 ml Wasser (ca. 40° C) zugegeben und 10 Min. kräftig gerührt, dann gut mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels verbleiben 2,45 g eines farblosen Öls, das langsam durchkristallisiert. Aus n-Hexan werden 2,05 g ($\hat{=}$ 85 % d. Th.) farbloser Kristalle vom Smp. 39 - 41° C erhalten.

Analyse von (23):

$C_{13}H_{20}O_4$ (MG: 240,29)

gef.: C 65,15 % H 8,29 %

ber.: C 64,97 % H 8,38 %

Einwaage: 4,708 mg; 11,239 mg CO_2 , 3,487 mg H_2O

Umsetzung von 2-Methoxy-3-hydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (16) mit Acetanhydrid zum 2-Methoxy-3-acetoxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (24)

1,98 g (10 mMol) des Monoäthers (16) werden in 5 ml trockenem Pyridin und 2 ml Acetanhydrid bei Raumtemperatur 2 Std. gerührt, dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, gut mit Äther extrahiert und die ätherischen Extrakte mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels lassen sich 2,2 g eines farblosen Öls erhalten, das durch fraktionierte Destillation bei 109 - 112° C / 4 - 5 mm gereinigt werden kann.

Hauptfraktion 1,8 g ($\hat{=}$ 75 % d. Th.)

Analyse von (24):

$C_{13}H_{20}O_4$ (MG: 240,29)

gef.: C 65,26 % H 8,48 %

ber.: C 64,97 % H 8,38 %

Einwaage: 4,918 mg; 11,760 mg CO_2 , 3,730 mg H_2O

Hydrolyse von 2,3-Diacetoxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (21) zum Redukton (11)

a) mit 1n Natronlauge:

2,68 g (10 mMol) Diacetat (21) werden in 70 ml sauerstofffreier 1n Natronlauge unter Stickstoff 2 Std. auf 100 - 110° C erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung abgekühlt und mit 30%iger Schwefelsäure vorsichtig bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt. Der dabei ausfallende farblose Niederschlag wird über Phosphorpentoxyd getrocknet und aus n-Hexan umkristallisiert. Hierbei werden 1,6 g ($\hat{=}$ 86 % d. Th.) farbloser Kristalle vom Smp. 119 - 121° C erhalten. Die Nachweisreaktion auf aci-Reduktone fallen positiv aus.

Analyse von (11):

$C_{10}H_{16}O_3$ (MG: 184,24)

gef.: C 64,92 % H 8,47 %

ber.: C 65,19 % H 8,75 %

Einwaage: 4,370 mg; 10,395 mg CO_2 , 3,309 mg H_2O

b) mit 2n Schwefelsäure:

2,68 g (10 mMol) Diacetat (21) werden in 100 ml 2n Schwefelsäure unter Stickstoff 2 Std. auf 100 - 110° C erhitzt, dann abgekühlt und der farblose Niederschlag nach dem Abfiltrieren mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Aus n-Hexan werden 1,7 g (92 % d. Th.) farbloser Kristalle vom Smp. 119 - 120° C erhalten.

Analyse von (11):

$C_{10}H_{16}O_3$ (MG: 184,24)

gef.: C 65,14 % H 8,62 %

ber.: C 65,19 % H 8,75 %

Einwaage: 3,853 mg; 9,197 mg CO_2 , 2,970 mg H_2O

Hydrolyse von 2-Acetoxy-3-methoxy-4,4,6,6-tetramethyl-
cyclohexen-2-on (23)

a) mit 2n Schwefelsäure zum Redukton (11):

720 mg (3 mMol) (23) werden mit 40 ml 2n Schwefelsäure 1 Std. bei 130° C unter Stickstoff erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird der farblose Niederschlag abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus n-Hexan umkristallisiert. Hierbei werden 0,4 g ($\hat{=}$ 72 % d. Th.) farbloser Kristalle vom Smp. 119 - 121° C erhalten.

Analyse von (11):

$C_{10}H_{16}O_3$ (MG: 184,24)

gef.: C 64,93 % H 8,66 %

ber.: C 65,19 % H 8,75 %

Einwaage: 4,303 mg; 10,238 mg CO_2 , 3,333 mg H_2O

b) mit 2n Natronlauge zum Monoäther (15):

720 mg (3 mMol) (23) werden mit 40 ml 2n Natronlauge 1,5 Std. bei 130° C unter Stickstoff erhitzt. Anschließend wird nach dem Abkühlen mit Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzt, mit Äther extrahiert und die ätherischen Extrakte mit Magnesiumsulfat getrocknet.

Aus der getrockneten Ätherlösung lassen sich nach Abziehen des Lösungsmittels 0,65 g des Monoäthers (15) als farbloses Öl, das schnell durchkristallisiert, gewinnen. Aus Methanol/Wasser werden 0,45 g farblose Kristalle vom Smp. 57 - 59° C erhalten.

Die Ausbeute beträgt ca. 75 % d. Th.

Analyse von (15):

$C_{11}H_{18}O_3$ (MG: 198,14)

gef.: C 66,40 % H 9,04 %

ber.: C 66,63 % H 9,15 %

Einwaage: 4,544 mg; 11,055 mg CO_2 , 3,670 mg H_2O

Hydrolyse von 2-Hydroxy-3-methoxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (15)

0,99 g (5 mMol) des Monoäthers (15) werden mit 80 ml 2n Schwefelsäure 1 Std. bei 110° C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der farblose Niederschlag abgetrennt, über Phosphorpentoxyd getrocknet und aus n-Hexan umkristallisiert; 0,8 g ($\hat{=}$ 86 % d. Th.) farblose Kristalle vom Smp. 118 - 120° C.

Analyse von (11):

C₁₀H₁₆O₃ (MG: 184,24)

gef.: C 65,44 % H 8,53 %

ber.: C 65,19 % H 8,75 %

Einwaage: 4,218 mg; 10,114 mg CO₂, 3,215 mg H₂O

Umsetzung von 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (11) mit Diphenyldiazomethan zum 2-Hydroxy-3-diphenylmethoxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (18)

Zur Lösung von 1,84 g (10 mMol) Redukton (11) in 30 ml abs. Äther werden 1,94 g (10 mMol) Diphenyldiazomethan in 20 ml Äther langsam zugegeben, wobei zunächst keine Reaktion eintritt; erst nach Zugabe von wenigen Tropfen BF₃/Ätherat tritt eine kräftige Stickstoffentwicklung ein, die rotviolette Lösung wird dabei langsam entfärbt. Nach 1 Std. wird das Lösungsmittel abgezogen, wobei 3,5 g eines schwachgelben Öls, das langsam zur kristallinen Masse erstarrt, verbleiben. Aus n-Hexan, besser aus Äthanol/Wasser werden farblose Kristalle mit einem Smp. von 109 - 111° C erhalten, die Ausbeute beträgt 3 g ($\hat{=}$ 85 % d. Th.)

Analyse von (18):

$C_{23}H_{26}O_3$ (MG: 350,46)

gef.: C 78,95 % H 7,18 %

ber.: C 78,82 % H 7,47 %

Einwaage: 4,296 mg; 12,428 mg CO_2 , 2,758 mg H_2O

Umsetzung von 2-Hydroxy-3-diphenylmethoxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (18) mit Acetanhydrid zum 2-Acetoxy-3-diphenylmethoxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (19)

2,1 g (6 mMol) des Äthers (18) in 10 ml abs. Pyridin werden mit 3 g Acetanhydrid 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt, dann die Reaktionsmischung mit 100 ml Wasser von ca. 40° C 20 Min. lang gut durchgerührt, die Mischung mit Äther extrahiert und anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet. Aus der getrockneten Lösung lassen sich 2,2 g eines farblosen Öls isolieren, das schnell durchkristallisiert und aus Äthanol/Wasser 1,7 g ($\hat{=}$ 71 % d. Th.) farblose Kristalle vom Smp. 76 - 78° C liefert.

Analyse von (19):

$C_{25}H_{28}O_4$ (MG: 392,49)

gef.: C 76,57 % H 6,96 %

ber.: C 76,50 % H 7,18 %

Einwaage: 4,318 mg; 12,115 mg CO_2 , 2,687 mg H_2O

Hydrolyse von 2-Acetoxy-3-diphenylmethoxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (19)

1,96 g (5 mMol) (19) werden mit 100 ml 2n Schwefelsäure unter Stickstoff im Ölbad bei 110° C 1,5 Std. gekocht. Nach dem Abkühlen fällt das Redukton (11) als farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen über Phosphorpentoxyd getrocknet aus n-Hexan umkristallisiert werden kann; Ausbeute 0,7 g ($\hat{=}$ 75 % d. Th.), Smp. 119 - 121° C.

Analyse von (11):

$C_{10}H_{16}O_3$ (MG: 184,24)

gef.: C 65,33 % H 8,61 %

ber.: C 65,19 % H 8,75 %

Einwaage: 4,650 mg; 11,129 mg CO_2 , 3,580 mg H_2O

Oxydation von 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (11) mit Jod zum 4,4,6,6-Tetramethyl-cyclohexan-trion-1,2,3-monohydrat (32)

Zur Suspension von 3,68 g (20 mmol) Redukton (11) in 100 ml Methanol/Wasser (1:1) werden unter Eiskühlung 5,076 g Jod und 10 g Kaliumjodid in 50 ml Wasser langsam zugetropft. Nach Zugabe der gesamten Jodlösung wird ein Überschuß an frisch gefälltem Silberchlorid zugegeben, die Mischung mit 150 ml Wasser verdünnt, ca. 30 Min. kräftig durchgerührt und dann mit kaltem Äther gut extrahiert. Die Ätherextrakte werden sodann mit wenig wässriger Natriumdithionitlösung bis zur Entfärbung geschüttelt, mit wenig Wasser gewaschen und anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet (im Kühlfach).

Die getrocknete Lösung wird dann in der Kälte am Rotationsverdampfer eingeeengt, wobei 3,7 g eines schwachgelben Öls, das schnell zu einer farblosen Masse erstarrt, erhalten werden. Sodann wird mit wenig auf $-15^{\circ}C$ gekühltem n-Hexan gut durchgerührt und anschließend die farblosen Nadeln abgesaugt, über Phosphorpentoxid und Paraffinschnitzel im Kühlfach getrocknet. Die Ausbeute beträgt 2,9 g ($\hat{=}$ 72 % d. Th.), der Smp. liegt bei $63 - 65^{\circ}C$, wobei Zersetzung unter Gasentwicklung festgestellt wird.

Analyse von (32):

$C_{10}H_{16}O_4$ (MG: 200,23)

gef.: C 60,02 % H 8,04 %

ber.: C 59,98 % H 8,05 %

Einwaage: 4,500 mg; 9,897 mg CO_2 , 3,234 mg H_2O

Reduktion des Triketonhydrats (32) zum 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (11)

a) mit Natriumboranat:

Zu 1,5 g Natriumboranat in 50 ml Methanol/50 ml Wasser wird 1 g Triketonhydrat (32), gelöst in 30 ml Methanol unter guter Kühlung und Rühren langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird ca. 1 Std. kräftig gerührt, dann mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig bis zur sauren Reaktion versetzt, gut mit Äther extrahiert und anschließend die ätherischen Extrakte mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben 0,89 g eines farblosen Öls, das nach längerem Stehen im Kühlschrank z. T. durchkristallisiert. Die Titration mit Jod ergibt einen Reduktongehalt von ca. 40 %, mit Eisen-III-chlorid wird die charakteristische blaue Farb-reaktion beobachtet. Durch Abpressen der Masse auf Ton werden farblose Kristalle erhalten, die aus n-Hexan umkristallisiert einen Smp. von 119 - 121° C zeigen.

Analyse von (11):

$C_{10}H_{16}O_3$ (MG: 184,24)

gef.: C 65,12 % H 8,48 %

ber.: C 65,19 % H 8,75 %

Einwaage: 4,744 mg; 11,320 mg CO_2 , 3,954 mg H_2O

b) mit Schwefelwasserstoff:

In eine gekühlte Suspension aus 1 g Triketonhydrat (32) und 80 ml Wasser wird 1 Std. Schwefelwasserstoff eingeleitet, anschließend überschüssiger Schwefelwasserstoff mit Stickstoff verblasen, der Niederschlag abfiltriert und über Phosphorpentoxyd getrocknet (0,6 g farblose Kristalle). Aus dem Filtrat lassen sich durch Extraktion mit Äther noch 0,3 g eines farblosen Öls

isolieren, das anschließend im Kühlfach langsam durchkristallisiert. Durch Titration mit Jod konnte ein Reduktongehalt von 93 % im Rohprodukt festgestellt werden, aus n-Hexan umkristallisiert werden farblose Kristalle vom Smp. 119 - 121° C erhalten.

Analyse von (11):

$C_{10}H_{16}O_3$ (MG: 184,24)

gef.: C 65,28 % H 8,74 %

ber.: C 65,19 % H 8,75 %

Einwaage: 4,340 mg; 10,382 mg CO_2 , 3,390 mg H_2O

Redoxdisproportionierung von 4,4,6,6-Tetramethyl-cyclohexantrion-1,2,3-monohydrat (32)

a) durch trockenes Erhitzen des Triketonhydrats (32)

0,8 g (4 mMol) Triketonhydrat werden bei 120 - 130° C 1,5 Std. unter Stickstoff erhitzt. Die Substanz schmilzt unter Rotfärbung und Kohlendioxydentwicklung, das in Barytwasser aufgefangen wird. Nach dem Abkühlen wird das ölige Produkt mit ca. 2 ml Chloroform aufgenommen, anschließend die Lösung eingeengt und über eine chromatographische Trennsäule aufgearbeitet.

Trennsäule: Länge 60 cm, Durchmesser 1 cm

Säulenfüllung: Aufschlemmung von Kieselgel Woelm Akt.

IV in Chloroform

Eluierung: Mit Chloroform bis die orangerote Zone, das 3,3,5,5-Tetramethyl-cyclopentandion-1,2 (33) vollkommen eluiert ist (Fraktion I).

Anschließend wird mit Essigester das in der oberen Zone der Säule festgehaltene Redukton ausgewaschen (Fraktion II).

Fraktion I: Durch Einengen der Lösung wird das orangerote Diketon (33) praktisch in 100%iger Ausbeute erhalten (302 mg).

Durch einmalige Sublimation im Wasserstrahl-

vakuum wird das Diketon (33) in analysenreiner Form mit einem Smp. von 93,5 - 94° C erhalten (Lit. Smp. 92 - 93° C ⁴¹).

Analyse von (33):

$C_9H_{14}O_2$ (MG: 154,21)

gef.: C 69,93 % H 9,00 %

ber.: C 70,09 % H 9,15 %

Einwaage: 4,280 mg; 10,966 mg CO_2 , 3,445 mg H_2O

Fraktion II: Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 295 mg ($\hat{=}$ 82 % d. Th.) Redukton (11) isoliert, das über Phosphorpentoxyd getrocknet und aus n-Hexan umkristallisiert, einen Smp. von 119 - 121° C zeigt.

Analyse von (11):

$C_{10}H_{16}O_3$ (MG: 184,24)

gef.: C 65,25 % H 8,72 %

ber.: C 65,19 % H 8,75 %

Einwaage: 4,780 mg; 11,454 mg CO_2 , 3,726 mg H_2O

b) Erhitzen des Triketonhydrats in Wasser

0,8 g (4 mMol) Triketonhydrat (32) werden in 40 ml sauerstofffreiem Wasser 2,5 Std. unter Rückfluß und Stickstoff erhitzt. Nach dem Abkühlen wird gut mit Äther extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das so erhaltene Öl wie unter a) über eine chromatographische Säule getrennt.

Das Ergebnis dieser Trennung entsprach dem von a).

Fällung des Bleireduktonats

Zu 1,84 g (10 mMol) Redukton (11) in 100 ml wässrigem Methanol (1:1) werden 3,79 g $Pb(OAc)_2 \cdot 3H_2O$ in 25 ml

destilliertem Wasser unter Rühren langsam zugetropft. Hierbei fällt das Bleisalz als feiner farbloser Niederschlag aus. Nach Zugabe der Bleiacetatlösung wird noch 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt, dann der Niederschlag abgesaugt, mit destilliertem Wasser gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute beträgt 3,6 g (100 % d. Th.), Smp. 170° C unter Zersetzung.

Analyse:

$C_{10}H_{14}O_3Pb$ (MG: 389,41)

gef.: C 30,50 % H 3,92 %

ber.: C 30,84 % H 3,59 %

Einwaage: 3,945 mg; 4,408 mg CO_2 , 1,382 mg H_2O

Umsetzung des Bleireduktionats mit 2n Schwefelsäure zum Redukton (11)

1,167 g (3 mMol) Bleisalz werden unter Stickstoff in 50 ml 2n Schwefelsäure suspendiert und bei Raumtemperatur ca. 4 Std. gerührt. Anschließend wird gut mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers verbleiben ca. 600 mg eines farblosen Ols, das beim Erkalten schnell zu einer farblosen Masse kristallisiert. Aus n-Hexan werden farblose Kristalle vom Smp. 119 - 121° C erhalten, die Ausbeute entspricht 100 %.

Analyse von (11):

$C_{10}H_{16}O_3$ (MG: 184,24)

gef.: C 65,44 % H 8,59 %

ber.: C 65,19 % H 8,75 %

Einwaage: 3,743 mg; 8,975 mg CO_2 , 2,875 mg H_2O

Umsetzung von 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (11) mit Phenylisocyanat zum Urethan (25)

Zu 1,84 g (10 mMol) Redukton (11) in 30 ml abs. Benzol

werden 1,2 g Phenylisocyanat in 30 ml abs. Benzol zugegeben und unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß 2 Std. unter Rückfluß erhitzt.

Beim Abkühlen der Reaktionsmischung scheidet sich das in Benzol schwer lösliche Urethan in Form einer farblosen kristallinen Masse ab. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen über Paraffin werden 3 g ($\hat{=}$ 100 % d. Th.) Rohprodukt erhalten, das aus n-Hexan/Essigester 2,5 g ($\hat{=}$ 83 % d. Th.) farbloser Nadeln vom Smp. 171 - 172° C liefert.

Analyse von (25):

$C_{17}H_{21}NO_4$ (MG: 303,36)
gef.: C 67,46 % H 6,91 % N 4,31 %
ber.: C 67,30 % H 6,97 % N 4,61 %

Einwaage: 4,671 mg; 11,547 mg CO_2 , 2,884 mg H_2O
5,453 mg; 0,210 ccm N_2 (743 mm Hg, 25° C)

Umsetzung des Urethans (25) mit Diazomethan zum Urethanmonoäther (29)

Zu 1,365 g (4,5 mmol) Urethan (25) in 50 ml Methanol wird solange ätherische Diazomethanlösung zugegeben, bis eine deutliche Gelbfärbung für längere Zeit bestehen bleibt. Die Reaktionsmischung bleibt 1 Std. bei Raumtemperatur stehen, anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand (1,4 g eines farblosen Öls) mit wenig n-Hexan angerieben und so zur Kristallisation gebracht.

Aus n-Hexan/Essigester werden farblose Kristalle (1,5 g $\hat{=}$ 73 % d. Th.) mit einem Smp. von 139,5 - 140,5° C erhalten.

Analyse von (29):

$C_{18}H_{23}NO_4$ (MG: 317,39)
gef.: C 68,38 % H 7,16 % N 4,38 %
ber.: C 68,11 % H 7,30 % N 4,41 %

Einwaage: 4,604 mg; 11,536 mg CO_2 , 2,945 mg H_2O
5,939 mg; 0,234 ccm N_2 (741 mm Hg, 26° C)

Hydrolyse des Urethans (25) zum 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (11)

910 mg (3 mMol) Urethan (25) werden mit 20 ml 2n Schwefelsäure 2 Std. unter Rückfluß und Stickstoff erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und über Phosphorpentoxyd getrocknet (0,5 g $\pm$ 90 % d. Th.). Aus n-Hexan werden farblose Kristalle vom Smp. 119 - 120° C erhalten. Im Filtrat lassen sich noch ca. 50 mg Redukton jodometrisch nachweisen, so daß die Ausbeute ca. 100 % beträgt.

Analyse von (11):

$C_{10}H_{16}O_3$ (MG: 184,24)

gef.: C 65,10 % H 8,48 %

ber.: C 65,19 % H 8,75 %

Einwaage: 4,052 mg; 9,665 mg CO_2 , 3,072 mg H_2O

Hydrolyse des Urethanmonoäthers (29)

a) saure Hydrolyse zum Redukton (11)

635 mg (2 mMol) des Urethanmonoäthers (29) werden mit 30 ml 2n Schwefelsäure 2 Std. unter Rückfluß und Stickstoff erhitzt, dann mit Eis abgekühlt und der farblose Niederschlag abfiltriert, getrocknet und aus n-Hexan umkristallisiert; hierbei werden farblose Kristalle vom Smp. 119 - 120° C erhalten.

Analyse von (11):

$C_{10}H_{16}O_3$ (MG: 184,24)

gef.: C 65,19 % H 8,65 %

ber.: C 65,19 % H 8,75 %

Einwaage: 3,965 mg; 9,471 mg CO_2 , 3,066 mg H_2O

b) alkalische Hydrolyse zum 2-Hydroxy-3-methoxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (15)

Bei der alkalischen Hydrolyse wurde analog a) verfahren,

nur daß nach dem Abkühlen die Reaktionslösung vorsichtig mit 2n Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt wurde. Der ausfallende Niederschlag der Methoxyverbindung (15) wurde abfiltriert, über Phosphorpentoxyd getrocknet und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Auf diese Weise wurden 0,4 g ($\hat{=}$ 66 % d. Th.) farbloser Kristalle mit einem Smp. von 58 - 59° C erhalten.

Analyse von (15):

$C_{11}H_{18}O_3$ (MG: 198,27)

gef.: C 66,33 % H 8,93 %

ber.: C 66,63 % H 9,15 %

Einwaage: 4,321 mg; 10,501 mg CO_2 , 3,448 mg H_2O

Umsetzung des Urethans (25) mit Acetanhydrid zum Urethanacetat (30)

Zu 910 mg (3 mMol) Urethan (25) in 5 ml Pyridin wird 1 g Acetanhydrid gegeben und 1,5 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in 50 ml Wasser eingerührt, wobei ein farbloses Öl, das schnell erstarrt, ausfällt. Nach 20 Min. wird das farblose Produkt abfiltriert, über Phosphorpentoxyd getrocknet (ca. 1 g $\hat{=}$ 100 % d. Th.) und aus n-Hexan/Essigester umkristallisiert. Ausbeute 0,73 g farbloser Kristalle vom Smp. 177 - 179° C.

Analyse von (30):

$C_{19}H_{23}NO_5$ (MG: 345,40)

gef.: C 66,08 % H 6,68 % N 4,19 %

ber.: C 66,01 % H 6,69 % N 4,05 %

Einwaage: 4,070 mg; 9,855 mg CO_2 , 2,431 mg H_2O

4,991 mg; 0,187 ccm N_2 (743 mm Hg, 25° C)

Hydrolyse des Urethanacetats (30) zum 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (11)

0,5 g Urethanacetat (30) werden in 10 ml Methanol und 30 ml 2n Schwefelsäure 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird gut mit Äther extrahiert, getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen; es verbleiben ca. 0,23 g eines farblosen Öls, das durch Anreiben mit wenig n-Hexan zu einer farblosen kristallinen Masse erstarrt, auf Ton abgepresst und aus n-Hexan farblose Kristalle vom Smp. 119 - 121° C liefert.

Umsetzung von 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (11) mit Anilinhydrochlorid zum 2-Anilino-3-hydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (31)

920 mg (5 mmol) Redukton (11) werden mit 900 mg Anilinhydrochlorid in 2 ml Anilin 1,5 Std. auf 130 - 150° C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das ölige Produkt mit wenig Salzsäure angerieben und so zur Kristallisation gebracht. Die Kristallmasse wird anschließend abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen, mit Phosphorpentoxyd getrocknet und aus n-Hexan/Essigester umkristallisiert. Hierbei werden 0,78 g (60 % d. Th.) farbloser Kristalle vom Smp. 130 - 132° C erhalten.

Analyse von (31):

$C_{16}H_{21}NO_2$ (MG: 259,37)

gef.: C 74,07 % H 7,99 %

ber.: C 74,04 % H 8,16 %

Einwaage: 4,661 mg; 12,650 mg CO_2 , 3,329 mg H_2O

Bromierung von 3-Äthyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexanon (36) zum 2,6-Dibrom-3-äthyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexanon (37)

Zu 16,8 g (0,1 Mol) Keton (36) in 20 ml Eisessig werden unter gutem Rühren 32 g Brom in 20 ml Eisessig tropfenweise so zugegeben, daß die Temperatur 20° C nicht übersteigt (Kühlung mit Wasser).

Das Brom wird schnell aufgenommen, HBr entweicht in Strömen; nach Zugabe des Broms wird die Reaktionsmischung noch 45 Min. kräftig durchgerührt. Nach Zugabe von 300 ml Wasser wird der Niederschlag abfiltriert, über Phosphor-pentoxyd getrocknet und aus Methanol/wenig Wasser umkristallisiert. Es lassen sich so 23 g ($\hat{=}$ 70 % d. Th.) farbloser Kristalle vom Smp. 120 - 121,5° C isolieren.

Analyse von (37):

$C_{11}H_{18}Br_2O$ (MG: 326,08)

gef.: C 40,39 % H 5,48 %

ber.: C 40,51 % H 5,56 %

Einwaage: 4,641 mg; 6,868 mg CO_2 , 2,276 mg H_2O

Alkalische Hydrolyse des Dibromketons (37) zum Enol (38a+b)

19,56 g Dibromketon (60 mMol) werden mit 20 g KOH in 600 ml Wasser 18 Std. bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Anschließend wird von nicht umgesetztem Dibromketon (ca. 6g) abfiltriert und das schwachgelbe Filtrat vorsichtig mit 30%iger Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzt. Hierbei fällt das Enol als flockiger farbloser Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen über Phosphor-pentoxyd (ca. 6,2 g) aus Methanol/Wasser farblose Nadeln (4,7 g $\hat{=}$ 60 % bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial) vom Smp. 50 - 51,5° C liefert.

Analyse von (38a+b):

$C_{11}H_{18}O_2$ (MG: 182,26)

gef.: C 72,29 % H 9,67 %

ber.: C 72,48 % H 9,95 %

Einwaage: 4,701 mg; 12,187 mg CO_2 , 3,976 mg H_2O

Bromierung des Enols (38a+b) zum Bromenol (39a+b)

Zu 1,82 g (10 mMol) Enol (38a+b) in 20 ml Eisessig werden bei ca. 20° C 1,6 g Brom in 10 ml Eisessig langsam unter kräftigem Rühren zugetropft.

Nach ca. 1 Std. wird mit Wasser auf ca. 200 ml verdünnt, dabei scheidet sich das Bromenol als schwachgelbes Öl ab. Nach der Extraktion mit Äther wird mit Natriumbicarbonat, anschließend mit Wasser die ätherische Phase behandelt und danach mit Magnesiumsulfat getrocknet. Aus dem Ätherextrakt lassen sich 2,6 g des farblosen Öls, das im Kühlschrank zu einer kristallinen Masse erstarrt, isolieren. Aus n-Hexan werden farblose Kristalle vom Smp. 41 - 43° C erhalten, die Ausbeute ist jedoch relativ gering (35 % d. Th.).

Analyse von(39a+b):

$C_{11}H_{17}BrO_2$ (MG: 261,17)

gef.: C 50,54 % H 6,36 %

ber.: C 50,57 % H 6,56 %

Einwaage: 4,599 mg; 8,517 mg CO_2 , 2,617 mg H_2O

Alkalische Hydrolyse des Bromenols (39a+b) zum 2,3-Dihydroxy-4(6)-äthyl-4,6,6(4,4,6)-trimethyl-cyclohexen-2-on (40)

5,22 g (20 mmol) Bromenol (39a+b) (Rohprodukt) werden mit 150 ml 1n Natronlauge unter Stickstoff 1 Std. bei 110 - 115° C unter Rückfluß erhitzt. Nach schnellem Abkühlen mit Eis wird die Reaktionslösung vorsichtig mit 30%iger Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzt, wobei ein grauer flockiger Niederschlag auszufallen beginnt; nach dem Absaugen und Trocknen über Phosphor-pentoxid wird aus n-Hexan umkristallisiert; 1,8 g farbloser Kristalle mit einem Reduktionsgehalt von ca. 50 % und einem Smp. zwischen 65 und 72° C werden hierbei isoliert. Die wässrige Phase enthält noch ca. 300 mg Reduktion, das jodometrisch bestimmt wurde. Versuche zur Reinigung des unsauberen Produkts blieben erfolglos, die CH-Analyse des mehrfach umkristallisierten Produkts brachte keine brauchbaren Werte.

Alkalische Hydrolyse von 2,2,6-Tribrom-3,3,5,5-tetramethyl-cyclohexanon (7) zum 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (11)

7,82 g (20 mMol) der Tribromverbindung (7) werden unter Stickstoff bei 80° C in 150 ml 2n Natronlauge eingetragen, die Temperatur auf 100 - 110° C erhöht und unter kräftigem Rühren ca. 2 Std. bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen der braun gefärbten Reaktionsmischung (Nebenprodukte!) wird mit 20%iger Schwefelsäure vorsichtig bis zur schwachsauren Reaktion versetzt, mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung getrocknet (Magnesiumsulfat). Aus der getrockneten Lösung lassen sich ca. 3,5 g eines gelben Öls isolieren, das alle Reaktionen auf aci-Reduktone zeigt, aber nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Zur Isolierung des Reduktions (11) wurde das Öl in 60 ml Methanol gelöst, mit ca. 30 ml Wasser verdünnt und zu dieser Lösung langsam unter kräftigem Rühren 7 g Bleiacetat in 30 ml Wasser zugegeben. Hierbei fällt das Bleireduktionat als farbloser voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren sofort mit 50 ml 2n Schwefelsäure zum Reduktion zersetzt wurde. Durch kräftiges Extrahieren der Mischung mit Äther werden 1,9 g eines farblosen Öls erhalten, das im Kühlfach z. T. durchkristallisiert; aus n-Hexan lassen sich 1,4 g ($\hat{=}$ 40 % d. Th.) des Reduktions mit einem Smp. von 118 - 120° C in kristalliner Form erhalten.

Analyse von (11):

$C_{10}H_{16}O_3$ (MG: 184,24)

gef.: C 65,05 % H 8,65 %

ber.: C 65,19 % H 8,75 %

Einwaage: 4,150 mg; 9,891 mg CO_2 , 3,209 mg H_2O

Fällung des Reduktions (11) mit Kupferacetat als Kupferreduktionat

Zur Lösung von 0,92 g (5 mmol) Reduktion (11) in 30 ml Methanol/20 ml Wasser wird eine äquimolare Menge Kupfer-II-acetat in Wasser langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Das Kupferreduktionat fällt dabei als schmutzig grauer Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser über Phosphorpentoxid gut getrocknet und praktisch in 100 % Ausbeute erhalten wird.

Das mit Kupferoxyden verunreinigte Kupferreduktionat kann nicht weiter gereinigt werden, die CH-Analysen sind demnach unbefriedigend (Kohlenstoffgehalt ca. 1,5 % zu niedrig). Mit Schwefelwasserstoff in wässriger Suspension kann das Kupferreduktionat zum Reduktion (11) und Kupfersulfid zersetzt werden. Zur Isolierung des Reduktions wird am besten ausgeäthert und so das Reduktion (11) von anorganischem Material abgetrennt.

Umsetzung von 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (11) mit Jod zum 3,3,5,5-Tetramethyl-cyclopentandion-1,2 (33)

Zur Suspension von 1,84 g (10 mmol) Reduktion (11) in 150 ml Wasser werden 5 g J₂/10 g KI in 50 ml Wasser langsam zugetropft und anschließend die Reaktionsmischung 3 Std. auf 100° C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird gut mit Äther extrahiert; zur Entfärbung der durch überschüssiges Jod tiefbraun gefärbten ätherischen Lösung wird mit wenig wässriger Dithionitlösung kräftig geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Aus der orangefarbenen getrockneten Lösung lassen sich nach Entfernung des Äthers ca. 1,7 g eines roten Öls isolieren, das im Kühlfach teilweise zu orangefarbenen Nadeln kristallisiert. Beim Abpressen auf Ton kann das Diketon (33) in kristalliner Form erhalten werden, jedoch unter großen Verlusten.

Praktisch quantitativ verläuft dagegen die Reinigung, wenn man diese über eine chromatographische Säule (Kieselgel Woelm, Aktivität IV, Chloroform als Elutionsmittel) ausführt. Hierbei werden 1,3 g (ca. 85 % d. Th.) des Diketons (33) in fester Form isoliert; bei zweimaliger Sublimation im Wasserstrahlvakuum fällt das Diketon in analysenreiner Form und einem Smp. von 93 - 94° C an. Das so isolierte Produkt ist mit dem bei der Redoxdisproportionierung erhaltenen vollkommen identisch; bei der Durchführung des Mischschmelzpunkts kann keine Depression festgestellt werden.

Analyse von (33):

$C_9H_{14}O_2$ (MG: 154,21)

gef.: C 70,31 % H 9,02 %

ber.: C 70,09 % H 9,15 %

Einwaage: 4,867 mg; 12,538 mg CO_2 , 3,925 mg H_2O

Bromierung von 2-Hydroxy-3-brom-4,4,6,6-tetramethylcyclohexen-2-on (10) zum 3,3-Dibrom-4,4,6,6-tetramethylcyclohexandion-1,2 (12)

Zu 2,47 g (10 mMol) Bromenol (10) in 50 ml Eisessig werden 1,76 g (11 mMol) Brom in 20 ml Eisessig während 20 Min. so zugegeben, daß die Temperatur der Reaktionsmischung 25° C nicht überschreitet. Die Lösung wird ca. 1 Std. kräftig durchgerührt, wobei Bromwasserstoff entweicht, anschließend mit 300 ml Wasser langsam verdünnt und das hierbei ausfallende gelbe Dibromdiketon (12) abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus n-Hexan oder Äthanol/Wasser lassen sich 3 g (92 % d. Th.) gelbe Kristalle vom Smp. 94 - 96° C isolieren. Durch Sublimation wird ein Smp. von 95 - 97° C erreicht.

Analyse von (12):

$C_{10}H_{14}Br_2O_2$ (MG: 326,04)

gef.: C 37,00 % H 4,15 %

ber.: C 36,83 % H 4,32 %

Einwaage: 4,615 mg; 6,257 mg CO_2 , 1,715 mg H_2O

Alkalische Hydrolyse von 3,3-Dibrom-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexandion-1,2 (12) zu 3,3,5,5-Tetramethyl-cyclopentandion-1,2 (33) und 2,3-Dihydroxy-4,4,6,6-tetramethyl-cyclohexen-2-on (11)

9,78 g (30 mmol) analysenreines Dibromdiketon (12) werden portionsweise in 150 ml 1,5n Natronlauge bei 60° C eingetragen und die Mischung unter Stickstoff 1 Std. auf 90° C erhitzt. Nach dem Abkühlen mit Eiswasser wird mit Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzt, mit Äther extrahiert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Aus dem getrockneten Ätherextrakt werden ca. 5 g eines orangefarbenen Öls erhalten, das im Kühlfach teilweise zu einer orangefarbenen Masse kristallisiert und zudem alle Reaktionen auf α -Reduktone zeigt. Die Aufarbeitung und Reinigung erfolgt mit Hilfe einer chromatographischen Säule (Durchmesser 4 cm, Länge 1 m), als Säulenfüllung wird Kieselgel Woelm, Aktivität IV und zum Eluieren Chloroform bzw. Essigester verwendet.

Aus der Orangefarbenen Fraktion I werden 3,45 g (75 % d. Th. bezogen auf Dibromdiketon) des 3,3,5,5-Tetramethyl-cyclopentandions-1,2 (33) in Form orangefarbener Kristalle vom Smp. 91 - 93° C erhalten.

Nach zweimaliger Sublimation im Wasserstrahlvakuum wird (33) in analysenreiner Form mit einem Smp. von 92,5 - 93,5° C erhalten.

Analyse von (33):

$C_9H_{14}O_2$ (MG: 154,21)

gef.: C 69,92 % H 9,18 %

ber.: C 70,09 % H 9,15 %

Einwaage: 4,518 mg; 11,575 mg CO_2 , 3,904 mg H_2O

Die beim Eluieren mit Essigester erhaltene Fraktion II liefert nach Abziehen des Lösungsmittels ca. 0,9 g Redukton (11) ($\hat{=}$ 16 % d. Th. bezogen auf Dibromdiketon). Nach dem Umkristallisieren aus n-Hexan wird ein Smp. von 118 - 120° C erreicht.

Analyse von (11):

$C_{10}H_{16}O_3$ (MG: 184,24)

gef.: C 65,25 % H 8,61 %

ber.: C 65,19 % H 8,75 %

Einwaage: 3,947 mg; 9,433 mg CO_2 , 3,038 mg H_2O

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) H. v. EULER u. C. MARTIUS, Liebigs Ann. Chem. 505, 73 (1933)
- 2) G. HESSE u. F. REICHENEDER, Liebigs Ann. Chem. 526, 252 (1936)
- 3) G. HESSE u. E. BÜCKING, Liebigs Ann. Chem. 563, 31 (1949)
- 4) G. HESSE u. K.-W. F. BOCKMANN, Liebigs Ann. Chem. 563, 37 (1949)
- 5) G. HESSE u. G. KREHBIEL, Liebigs Ann. Chem. 593, 42 (1955)
- 6) G. HESSE u. K. BREIG, Liebigs Ann. Chem. 592, 120 (1955)
- 7) G. HESSE, G. KREHBIEL u. F. RAMISCH, Liebigs Ann. Chem. 592, 137 (1955)
- 8) G. HESSE u. F. URBANEK, Liebigs Ann. Chem. 604, 47 (1957)
- 9) G. HESSE, F. EXNER u. H. HERTEL, Liebigs Ann. Chem. 609, 57 (1957)
- 10) G. HESSE, H. HERTEL u. K. MIX, Liebigs Ann. Chem. 625, 174 (1959)
- 11) G. HESSE u. B. WEHLING, Liebigs Ann. Chem. 679, 100 (1964)
- 12) G. HESSE, E. BAYER u. P. THIEME, Chem. Ber. 99, 1810 (1966)
- 13) P. THIEME, Z. Naturforsch. 12b, 1230 (1967)
- 14) H. ZAUNER, Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg (1967)
- 15) P. BEYER, Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nürnberg (1968)
- 16) P. LECHTKEN, Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nürnberg (1969)
- 17) P. PECHERER, L. M. JAMPOLSKY u. H. M. WUEST, J. Amer. chem. Soc. 70, 2587 (1948)
- 18) T. REICHSTEIN u. R. OPPENHEIMER, Helv. chim. Acta 16, 988 (1933), 17, 390 (1934)
- 19) H.-W. WANZLICK u. E. PEILER, Chem. Ber. 89, 1046 (1956)
- 20) H. v. EULER u. B. EISTERT, Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate, F. Enke Verlag, Stuttgart 1957
- 21) F. ARNEMANN, Dissertation TH Darmstadt 1955

- 22) G. HESSE, H. BROLL u. W. RUPP, Liebigs Ann. Chem. 697, 62 (1966)
- 23) B. AURIVILLIUS u. G. LUNDGREN, Acta chem. Scand. 9, 912 (1955)
- 24) B. EISTERT, D. GREIBER u. J. CASPARIE, Liebigs Ann. Chem. 659, 64 (1962)
- 25) E. P. KOHLER, Amer. Chem. Jour. 36, 177 (1906)
- 26) E. P. KOHLER, amer. Chem. Jour. 38, 511 (1907)
- 27) M. S. KHARASH u. F. L. LAMBERT, J. Amer. chem. Soc. 63, 2315 (1941)
- 28) J. COLONGE, Bull. Soc. chim. France 2, 754 (1935)
- 29) J. COLONGE, Bull. Soc. chim. France 3, 413 (1936)
- 30) F. C. WITHMORE u. G. W. PEDLOW, J. Amer. chem. Soc. 63, 758 (1941)
- 31) E. R. ALEXANDER u. G. R. CORAOR, J. Amer. chem. Soc. 73, 2721 (1951)
- 32) M. STOLL u. A. COMMARMONT, Helv. Chim. Acta 31, 554 (1948)
- 33) A. J. BIRCH u. R. ROBINSON, J. chem. Soc. (1943) 501
- 34) A. J. BIRCH u. R. ROBINSON, J. chem. Soc. (1944) 503
- 35) P. G. STEVENS, J. Amer. chem. Soc. 57, 1112 (1935)
- 36) H. GILMAN u. R. H. KIRBY, J. Amer. chem. Soc. 63, 2046 (1941)
- 37) G. CHIURDOGLU u. A. MAQUESTIAU, Bull. Soc. Chim. Belg. 63, 357 (1954)
- 38) M. S. KHARASH u. P. O. TAWNY, J. Amer. chem. Soc. 63, 2308 (1941)
- 39) J. A. MARSHAL, W. J. FANTA u. H. ROEBKE, J. Org. Chem. 31, 1016 (1966)
- 40) A. J. BIRCH u. M. SMITH, Proc. chem. Soc. (1962) 356
- 41) G. R. ENSOR u. W. WILSON, J. chem. Soc. (1956) 4068
- 42) C. SANDRIS u. G. OURISSON, Bull. Soc. Chim. France (1956) 958
- 43) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 414, 296 (1917)
- 44) G. P. PAYNE, J. Org. Chem. 24, 719 (1959)
- 45) H. O. HOUSE u. R. L. WASSON, J. Amer. chem. Soc. 79, 1488 (1957)
- 46) J. KONDAKOW, J. prak. Chem. (2) 54, 436 (1896)
- 47) W. DIECKMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 3201 (1902)

- 48) B. EISTERT, F. ARNEMANN u. F. HAUPTER, Chem. Ber. 88, 939 (1955)
- 49) H. v. EULER u. H. HASSELQUIST, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 69, 405 (1950)
- 50) H. v. EULER u. H. HASSELQUIST, Ark. Kem. 2, Nr. 14, 297 (1950) 2, Nr. 24, 397 (1950), 3, Nr. 1, 1 (1950)
- 51) F. ARNDT, L. LOEWE u. E. AYCY, Chem. Ber. 84, 332 (1951)
- 52) W. DIECKMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 1375 (1917)
- 53) F. ARNDT u. C. MARTIUS, Liebigs Ann. Chem. 499, 232 (1932)
- 54) H. HENECKA, Chemie der β -Dicarbonylverbindungen, Springer-Verlag 1950
- 55) L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektren u. chem. Konstitution Dr. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 2. Auflage 1966
- 56) R. S. RASMUSSEN, D. D. TUNNICLIFF u. R. R. BRATTAIN, J. Amer. chem. Soc. 71, 1068 (1949)
- 57) R. N. JONES, P. HUMPHRIS u. K. DOBRINER, J. Amer. chem. Soc. 72, 956 (1950)
- 58) N. B. COLTHUP, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy Academic Press, New York-London 1964, S. 271
- 59) Y. MIKAWA, Bull. Chem. Soc. Japan 29, 110 (1956)
- 60) R. B. BARNES, R. C. GORE, U. LIDDEL u. V. Z. WILLIAMES, Infrared Spectroscopy, Reinhold, New York 1944
- 61) E. J. HARTWELL, R. E. RICHARDS u. H. W. THOMPSON, J. chem. Soc. (1948) 1436
- 62) R. S. RASMUSSEN u. R. R. BRATTAIN, J. Amer. chem. Soc. 71, 1073 (1949)
- 63) R. N. JONES, P. HUMPHRIS, F. HERLING u. K. DOBRINER, J. Amer. chem. Soc. 74, 2820 (1952)
- 64) J. L. BELLAMY, Ultrarot-Spektren u. chem. Konstitution, Dr. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 2. Auflage 1966, S. 144
- 65) J. L. BELLAMY, J. chem. Soc. (1955) 4221
- 66) J. L. BELLAMY, Spectrochim. Acta 13, 60 (1958)
- 67) N. B. COLTHUP, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy Academic Press, New York-London 1964 S. 249
- 68) H. SUHR, Anwendungen der Kernmagn. Resonanz in der org. Chemie, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1965 S. 86

- 69) F. FRANCIS u. F. G. WILLSON, J. chem. Soc. (1913), 2238
- 70) H. KRAUCH u. W. KUNZ, Namensreaktionen der org. Chemie, Dr. A. Hüthig Verlag GmbH, Heidelberg, S. 42
- 71) H. v. EULER u. H. HASSELQUIST, Reduktone, ihre chem. Eigenschaften und biochem. Wirkungen, Verlag F. Enke, Stuttgart (1950)
- 72) K. NAKANISHI, Infrared Absorption Spectroscopy-Practical Holden-Day, Inc. San Francisco u. Nankodo, Co. Ltd., Tokyo 1962
- 73) B. EISTERT, H. ELIAS, E. KOSCH u. R. WOLLHEIM, Chem. Ber. 92, 130 (1959)
- 74) B. EISTERT, Angew. Chem. 67, 309 (1955), 68, 380 (1956)
- 75) H. S. GARRETT, M. S. SADLER u. J. N. SHOOLERY, J. chem. Phys. 21, 2092 (1953)
- 76) B. N. BAHR, Arkiv Kemi 10, 223 (1956)
- 77) L. W. REEVES, Can. J. Chem. 35, 1351 (1957)
- 78) S. FORSEN u. M. NILSSON, Acta Chem. Scand. 14, 1333 (1960)
- 79) Z. REYES u. R. M. SILVERSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 80, 6367 (1958)
- 80) R. FILLER u. S. M. NAGVI, J. Org. Chem. 22, 2571 (1961)
- 81) S. FORSEN u. M. NILSSON, Acta Chem. Scand. 18, 513 (1964)
- 82) S. FORSEN, F. MERENYI u. M. NILSSON, Acta Chem. Scand. 18, 1208 (1964)
- 83) J. L. BURDETT u. M. T. ROGERS, J. Amer. chem. Soc. 86, 2105 (1964)
- 84) E. N. GARBRISCH jr., J. Amer. chem. Soc. 87, 505 (1965)
- 85) J. A. POPLER, W. G. SCHNEIDER u. H. J. BERNSTEIN, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance New York, McGraw-Hill (1959)
- 86) B. N. BHAR, Arkiv Fysik 12, 171 (1957)
- 87) H. SUHR, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der org. Chemie, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1965) 326
- 88) P. J. BERKELEY u. N. W. HANNA, J. Amer. chem. Soc. 86, 2990 (1964)

- 89) J. A. POPLÉ, H. J. BERNSTEIN u. N. G. SCHNEIDER, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance New York, McGraw-Hill Book, Co. Inc. New York, NY 1959 Chap. 15
- 90) T. REICHSTEIN u. R. OPPENHEIMER, *Helv. Chim. Acta* 17, 390 (1934)
- 91) W. MAYER u. M. B. NEYMEYER, *Liebigs Ann. Chem.* 572, 212 (1951)
- 92) W. MAYER, R. BACHMANN u. F. KRAUS, *Chem. Ber.* 88, 316 (1955)
- 93) B. EISTERT, W. EIFLER u. H. GÖTH, *Chem. Ber.* 101 2162 (1968)
- 94) G. ERRERA, *Gazz. chim. ital.* 41, I, 190 (1911), 43, I, 483 (1913), 44, II, 18 (1914)
- 95) B. EISTERT, G. BOCK, E. KOSCH u. F. SPALNIK, *Chem. Ber.* 93, 1451 (1960)
- 96) B. EISTERT, H. ELLAS, E. KOSCH u. R. WOLLHEIM, *Chem. Ber.* 92, 130 (1959)
- 97) B. EISTERT u. F. GEISS, *Tetrahedron* 7, 1 (1959)
- 98) L. A. DUNCANSON, *J. chem. Soc.* (1953) 1207
- 99) F. KEHRER, P. NIKLAUS u. B. K. MANUKIAN, *Helv. Chim. Acta* 50, 2200 (1967)
- 100) W. J. AWAD u. O. M. ALY, *J. Org. Chem.* 25, 1872 (1966)
- 101) O. M. ALY, W. J. AWAD u. M. ISLAM 23, 1624 (1958)
- 102) J. LECOMTE, *Rev. Optique* 28, 355 (1949)
- 103) C. DUVAL, J. Lecomte u. F. DOUVILLE, *Ann. Physique* 17, 5 (1942)
- 104) F. DOUVILLE, C. DUVAL u. J. LECOMTE, *Bull. Soc. chim.* 2, 548 (1942)
- 105) C. DUVAL, H. GERDING u. J. LECOMTE, *Rec.Trav. Chim.* 21, 382 (1949)
- 106) F. MICHEEL u. W. SCHULTE, *Liebigs Ann. Chem.* 519, 70 (1935)
- 107) W. N. HARTHWORTH, E. L. HIRST u. F. SMITH, *J. Chem. Soc.* (1934) 1556
- 108) H. O. HOUSE u. V. KRAMAR, *J. Org. Chem.* 28, 3362 (1963)
- 109) C. M. CIMARUSTI u. J. WOLINSKY, *J. Org. Chem.* 31, 4118 (1966)
- 110) L. M. JACKMAN u. R. H. WILEY, *J. Chem. Soc.* (1960) 2881

- 111) B. E. EDWARDS u. P. N. RAO, J. Org. Chem. 31, 324 (1966)
- 112) R. N. LACY, Advan. Org. Chem. 2, 213 (1960)
- 113) E. H. MANN, F. C. FROSTICK u. C. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. 72, 3635 (1950)
- 114) R. B. MOFFETT u. D. J. WEISBLATT, J. Amer. chem. Soc. 74, 2183 (1952)
- 115) H. VANDERHAEGHE, E. R. KATZENELLENBOGEN, K. DOBRINER u. T. F. GALLAGHER, J. Amer. chem. Soc. 74, 2810 (1952)
- 116) HOUBEN WEYL, Sauerstoff III 131 (1952)
- 117) W. DIECKMANN u. F. BREEST, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 3052 (1906)
- 118) C. NAEGELLI u. A. TYABJI, Helv. Chim. Acta 18, 142 (1934)
- 119) C. NAEGELLI u. A. TYABJI, Helv. Chim. Acta 17, 931 (1934)
- 120) HOUBEN WEYL, Stickstoffverb. II S. 948 (1957)
- 121) S. PINCHAS u. D. BEN-ISHAI, J. Amer. chem. Soc. 79, 4099 (1957)
- 122) A. R. KATRITZKY u. R. A. JONES, J. Chem. Soc. (1960) 676
- 123) R. E. RICHARDS u. H. W. THOMPSON, J. Chem. Soc. (1947) 1248
- 124) B. EISTERT, Ang. Chem. 67, 309 (1955)
- 125) H. HASSELQUIST, Ark. Kemi 7, 123 (1954)
- 126) High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra Catalog Varian Associates California Palo Alto
- 127) M. MOUBASHER, J. biol. Chem. 176, 529 (1948)
- 128) C. W. SHOPEE, J. Chem. Soc. (1936) 269
- 129) R. S. CURTISS u. F. G. C. SPENCER, J. Amer. chem. Soc. 31, 1053 (1909)
- 130) R. S. CURTISS u. E. K. STRACHAN, J. Amer. chem. Soc. 33, 396 (1911)
- 131) K. INGOLD u. C. W. SHOPPEE, J. Chem. Soc. (1928) 365, 1868
- 132) C. W. SHOPPEE, J. Chem. Soc. (1928) 1662, 2360
- 133) F. WÖHLER u. J. LIEBIG, Ann. Pharmaz. 38, 357 (1841)
- 134) F. ARNDT u. B. EISTERT, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 36 (1929)
- 135) F. ARNDT u. B. EISTERT, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1572 (1935)

- 136) F. ARNDT, L. LOWE u. E. AYCA, Chem. Ber. 84, 329 (1951)
- 137) TH. ZINCKE u. A. OSSENBECK, Liebigs Ann. Chem. 307, 19 (1899)
- 138) TH. ZINCKE u. A. OSSENBECK, Liebigs Ann. Chem. 311, 280 (1900)
- 139) H. DAHN u. H. HAUTH, Helv. chim. Acta 39, 1366 (1956)
- 140) R. W. HERBERT, E. L. HIRST, E. PERCIVAL, R. REYNOLDS u. F. SMITH, J. chem. Soc. (1933) 1270
- 141) L. KALB, Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1460 (1911)
- 142) L. A. BIGELOW, H. G. RULE u. A. BLACK, J. chem. Soc. (1935) 83
- 143) P. KARRER, Helv. chim. Acta 33, 1711 (1950)
- 144) P. KARRER, Helv. chim. Acta 34, 1014 (1951)
- 145) K. KOCH, Diplomarbeit TH Darmstadt 1956
- 146) E. KOSCH, Dissertation TH Darmstadt 1958
- 147) H. DAHN u. H. HAUTH, Helv. chim. Acta 40, 2261 (1957)
- 148) G. KORTÜM, Lehrb. d. Elektrochemie, Weinheim 1957
- 149) E. WICKE, M. EIGEN u. TH. ACKERMANN, Z. Phys. Chem. 1, 340 (1954)
- 150) M. FUOSS u. T. SHEDLOVSKY, J. Amer. chem. Soc. 79, 1496 (1949)
- 151) KORTÜM, Ber. Bunsenges. 69, 677 (1965)
- 152) H. S. GUTOWSKY u. A. SAIKA, J. chem. Phys. 21, 1688 (1953)
- 153) C. HOOD, O. REDLICH u. G. A. REILLY, J. chem. Phys. 22, 2067 (1954)
- 154) H. S. HARNED u. B. B. OWEN, Chem. Rev. 25, 31 (1951) (1939)
- 155) L. P. HAMMET u. A. J. DEYRUP, J. Amer. chem. Soc. 54, 2721 (1932)
- 156) L. P. HAMMET, Chem. Rev. 16, 67 (1935)
- 157) J. M. KOLTHOFF u. S. BRUCKENSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 78, 1 (1956)
- 158) S. BRUCKENSTEIN u. J. M. KOLTHOFF, J. Amer. chem. Soc. 78, 10 (1956)
- 159) P. KARRER, G. SCHWARZENBACH u. K. SCHÖPP, Helv. chim. Acta 16, 302 (1933)
- 160) P. KARRER u. G. SCHWARZENBACH, Helv. chim. Acta 17, 58 (1934)
- 161) T. W. BIRCH u. L. J. HARRIS, Biochem. J. 27, 595 (1933)

- 162) E. SCHAUENSTEIN, Monatsh. 79, 494 (1948)
- 163) E. G. BALL, J. Biol. Chem. 118, 219 (1937)
- 164) K. SCHWABE, Fortschritte der PH-Meßtechnik,
VEB Verlag Technik Berlin (1953)
- 165) K. SCHWABE u. H. D. SUSCHKE, Ange. Chem. 76, 39
(1964)

LEBENS LAUF

Peter Beyer,

geboren am 22. Juli 1938 in Neustadt/Aisch.

Seit dem 4. Juli 1967 verheiratet.

Schulbildung:

1944 - 1949 Volksschule in Neustadt/Aisch

1949 - 1959 Oberrealschule in Neustadt/Aisch

Reifezeugnis dieser Schule vom Juni/Juli 1959

Wehrdienst:

Oktober 1959 bis September 1960 in Berchtesgaden

Studium:

Vom Wintersemester 1960/61 bis zum Sommersemester 1961 Studium der Geologie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen.

Seit dem Wintersemester 1961/62 Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen bzw. Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 15. Juli 1964

Diplomchemiker-Hauptexamen am 29. Februar 1968

Seit dem 1. März 1968 Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hegl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
